

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 129, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
М. Ш. Бирман. О спектре операторов Шредингера и Дирака	239
И. В. Гельман. Об одном признаке полноты непрерывности оператора вложения	242
Д. Ф. Давиденко и Г. И. Бирюк. К вопросу о решении методом сеток внутренней задачи Дирихле для уравнения Лапласа	246
П. П. Коровкин. Емкость множества и сингулярные функции	250
В. Г. Лемлейн. Локальные центрально-проективные пространства дифференцируемого многообразия и объект γ_{jk}^p , определяющий инвариантное дифференцирование в дробно-линейной группе	254
В. Г. Мазья. О решении задачи Дирихле для уравнений эллиптического типа	257
А. Л. Онищик. О включениях между транзитивными компактными группами преобразований	261
А. И. Поволоцкий. Индексы особых точек псевдоаналитических функций	265
Ю. Л. Рабинович и М. М. Хапаев. Линейные уравнения с малым параметром при старшей производной в окрестности регулярно-особой точки	268
А. С. Солодовников. О структуре центров универсальных накрывающих для некомпактных классических групп Ли	272
С. А. Терсенов. Об одном уравнении гиперболического типа, вырождающемся на границе	276
Г. Ц. Тумаркин. О сходимости последовательностей аналитических и мероморфных функций	280
А. Л. Шагинян. О некоторых неравенствах и их применениях в теории функций	284

АСТРОНОМИЯ

И. В. Волков, В. Ф. Есипов и П. В. Щеглов. Об использовании принципа контактного фотографирования при изучении слабых световых потоков	288
--	-----

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. С. Буддырев. Об исследовании точных решений нестационарных задач дифракции в окрестности волновых фронтов	291
Г. А. Гринберг. О дифракции электромагнитных волн на полосе конечной ширины	295

ФИЗИКА

М. С. Песин и И. Л. Фабелинский. Тонкая структура линии Релея и распространение гиперзвука в жидкостях с большой вязкостью	299
--	-----

	<i>Стр.</i>
Е. К. Пуцейко. Оптическая сенсibilизация фотоэффекта на контакте полупроводника и органического красителя	303
С. В. Стародубцев, М. Н. Гурский и А. Г. Сизых. Изменение оптических свойств бензола, облученного гамма-лучами	307
ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
Б. Я. Пинес и А. Ф. Сиренко. Зависимость долговечности под нагрузкой от приложенного напряжения для металлокерамических образцов железа в альфа-и гамма-фазах	310
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА	
Н. Б. Богданова и В. И. Попков. К вопросу об аномальных разрядах при высоких постоянных напряжениях	314
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
В. В. Левитин и Г. Д. Суслопаров. Электрономикроскопическое и электронографическое исследование карбидных частиц аустенитной нержавеющей стали	318
ХИМИЯ	
Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, А. А. Квасов, Г. А. Разуваев и В. А. Шушунов. Окисление гексаэтилдисвинца некоторыми ароматическими гидроперекисями	321
В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова. Окисление диальдегидцеллюлозы окислами азота	325
И. Л. Кнунянц, В. В. Шокина и Ли Чжи-юань. Перфтордиены	328
И. И. Левкоев, М. В. Дейчмейстер и Н. Н. Свешников. К вопросу о взаимодействии четвертичных солей 2-метилбензтиазола и его производных с ортоэфирами карбоновых кислот	331
Ф. Ш. Муратов и А. В. Новоселова. Исследование равновесия в реакции восстановления окиси бериллия углеродом при высоких температурах	334
О. Я. Нейланд и Г. Я. Ванга. О структуре некоторых энолэтамбинов 5,5-диметилциклогександиона-1,3	337
А. В. Николаев и А. А. Сорокина. Взаимное влияние редкоземельных элементов при экстракционном извлечении трибутилфосфатом	341
Т. И. Соркина, И. И. Зарецкая и И. В. Торгов. 1-β-ацетоксигвинил-6-метокси-3,4-дигидронафталин — новый бициклический диен для синтеза стероидных систем	345
М. М. Шемякин и В. К. Антонов. Новый метод синтеза α-замещенных α-ациламинокислот	349
Н. И. Шуйкин и Т. И. Нарышкина. Дегидрогенизация пятичленных цикланов на платиновом катализаторе	351
К. Б. Якимирский. Растворимость соединений переходных металлов в свете теории кристаллических полей	354
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
И. Ю. Бабкин и А. В. Киселев. Энергия адсорбции углеводородов на химически модифицированном кремнеземе	357
Г. А. Блох. Исследование процесса вулканизации каучука методом электронного парамагнитного резонанса (радиоспектроскопия)	361
В. В. Болдырев, Ю. А. Захаров, В. И. Ерошкин и М. Г. Соколова. Влияние предварительного облучения на скорость термического разложения оксалата серебра, содержащего примесь кадмия	365
Е. З. Винтайкин. Изучение термодинамических свойств твердых растворов системы никель — хром	368
Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис и С. З. Рогинский. О влиянии заряжения поверхности окиси цинка на скорость хемосорбции кислорода	372
В. И. Зыков. Новый тип скачков силы тока на капельном электроде при восстановлении VbO_3 -аниона	376
А. И. Китайгородский и Р. М. Мясникова. Определение диаграмм состояния систем нафталин — β-Cl-нафталин и 1,8-динитронафталин — 1,5-динитронафталин методом выращивания монокристаллов	380
Д. П. Тимофеев и И. Т. Ерашко. Исследование структуры сорбентов кинетическими методами. Проницаемость активных углей с частично выключенным объемом пор	384
А. А. Трапезников. Влияние созревания и старения гелей нафтената алюминия на их упругую отдачу, сдвиговую прочность, время релаксации и структуру	387
К. И. Сакодынский и Н. М. Жаворонков. Влияние γ-излучения на скорость водородного обмена между водой и изоамилиолом	391

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Су Вэй-хан, А. М. Бродский и К. П. Лавровский. Высокоскоростной контактный крекинг смолы фушуньских сланцев 394

ГЕОГРАФИЯ

- А. Н. Охлопкова. О двухслойной циркуляции вод в заливах Ладожского озера 397

ГЕОЛОГИЯ

- О. М. Знаменская. Стратиграфическое положение мгинских морских отложений 401
- Н. С. Зонтов. О зоне окисления вюрмского времени в Норильском месторождении медно-никелевых сульфидных руд 405
- Ю. П. Непрочнов, В. П. Гончаров и А. Ф. Непрочнова. Сейсмические данные о строении земной коры в центральной части Черного моря 408
- Б. А. Петрушевский. К геологической обстановке Ганьсуйского землетрясения 1920 г. 412
- Е. А. Черемисинова. Палеогеография мгинского моря (на основе данных диаатомового анализа) 416

МИНЕРАЛОГИЯ

- В. В. Бакакин, В. Б. Кравченко и Н. В. Белов. Кристаллические структуры данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и хёрлбутита $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ 420
- В. А. Корнетова. Водный фосфат бериллия — моразит — в пегматитах Восточного Забайкалья 424

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- Л. А. Куприянова. Пыльца и споры западноафриканских мангров 428

ЭКОЛОГИЯ

- Т. И. Дергачева. К вопросу адаптации москитов к разным степеням влажности воздуха 431

БИОФИЗИКА

- Е. И. Кричевская и Г. В. Капитонова. Действие рентгеновских лучей на механизмы, регулирующие уровень свободного гистамина в тканях 435
- А. М. Синюхин и В. А. Зубарев. О ритмических изменениях скорости движения протоплазмы клеток *Nitella* при возбуждении ионами калия 439

БИОХИМИЯ

- И. Я. Барский и М. С. Бардинская. Применение метода ультрафиолетовой флуоресцентной микроскопии к изучению лигнификации клеточных стенок . . 443
- Б. Б. Вартапетян и А. Л. Курсанов. Изучение окислительной конденсации катехинов с помощью O_2^{18} и H_2O^{18} 447
- М. Ф. Гулый, Л. Т. Литвиненко и П. Д. Дворникова. Об изменении свойств белков при их взаимодействии 451

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- М. Х. Чайлахян и Л. П. Хлопенкова. Влияние ауксинов и витаминов на рост и развитие растений при их обработке гиббереллином 454

АНАТОМИЯ

- Е. И. Седлов, И. А. Шароватов и В. А. Пчелин. Консервирование биологических объектов в блоках полиметилметакрилата 458

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

- А. И. Матвеева. Регенерация костей свода черепа у собак при гомотрансплантации свежих, консервированных и автоклавированных костных опилок 460

ФИЗИОЛОГИЯ

- В. Г. Кассиль. Условнорефлекторные влияния с рецепторов желудка на солевой аппетит высших животных 464

ЭМБРИОЛОГИЯ

- М. Я. Левина. Об одной из форм приспособительной изменчивости амфиотического эпителия некоторых млекопитающих 468

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

- П. П. Вибе. Роль сельскохозяйственных животных в биологическом цикле многокамерного эхинококка 471

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

M. Sh. Birman. On the spectrum of Schrödinger's and Dirac's operators . . .	239
I. V. Gel'man. A test for a complete continuity of the imbedding operator . .	242
D. F. Davidenko and G. I. Biriuk. On the solution of Dirichlet's interval problem for Laplace's equation by the use of nets	246
P. P. Korovkin. Set capacity and singular functions	250
V. G. Lemlein. Local center-projective spaces of a differentiable manifold and the γ_{jk}^p object which defines an invariant differentiation in a fraction- linear group	254
V. G. Mazia. Solution of Dirichlet's problem for the elliptic type of equation .	257
A. L. Onishchic. Insertions between transitive compact groups of transforma- tions	261
A. I. Povolotskii. Singular point indices of pseudoanalytic functions	265
Iu. I. Rabinovich and M. M. Khapaev. Linear equations involving a small para- meter with the highest derivative in the neighbourhood of a regularly singu- lar point	268
A. S. Solodovnikov. The structure of the centres of universal coverings for non- compact Lie groups	273
S. A. Tersenov. On a hyperbolic equation degenerating at the boundary . . .	276
G. Ts. Tumarkin. Convergence of sequences of analytic and meromorphic func- tions	280
A. L. Shaginian. On some inequalities and their use in the theory of functions	284

ASTRONOMY

I. V. Volkov, V. F. Esipov and P. V. Shcheglov. The use of contact photography principle in studying weak light fluxes	288
---	-----

MATHEMATICAL PHYSICS

V. S. Buldyrev. Investigation of exact solutions to non-stationary problems of diffraction in the neighbourhood of wave fronts	291
G. A. Grinberg. Diffraction of electromagnetic waves on a band of finite width	295

PHYSICS

M. S. Pesin and I. L. Fabelinskii. The fine structure of Rayleigh line and the pro- pagation of the hypersound in high viscosity liquids	299
E. K. Putseiko. Optical sensibilization of the photoelectric effect at the contact between a semiconductor and an organic dye	303
S. V. Starodubtzev, M. N. Gurskii and A. G. Sizykh. Variation of the optical properties of benzene in response to gamma rays	307

TECHNICAL PHYSICS

B. J. Pines and A. F. Sirenko. Service time under load as dependent on the applied stress for metaloceramic iron specimens in the α and γ phase . . .	310
--	-----

ELECTRICAL ENGINEERING

N. B. Bogdanova and V. I. Popkov. Anomalous discharges at high constant vol- tages	314
---	-----

CRYSTALLOGRAPHY

V. V. Levitin and G. D. Susloparov. Electron microscope and electron diffrac- tion pattern studies of carbide particles in spotless austenite steel	318
--	-----

CHEMISTRY

Iu. A. Alexandrov, T. G. Brilkina, A. A. Kvasov, G. A. Razuvaev and V. A. Shu- shunov. Oxidation of hexaethyldilead by some aralkyl hydroperoxides . .	321
V. I. Ivanov, N. J. Lenshina and V. S. Ivanova. Oxidation of dialdehydecellu- lose by nitrogen oxides	325
I. L. Knunians, V. V. Shokina and Li-Chzi-ian. Perfluorodienes	328
I. I. Levkoev, M. V. Deichmeister and N. N. Sveshnikov. On the reaction of the quaternary salts of 2-methylbenzothiazole and its derivatives with orto- esters of carboxylic acids	331
F. Sh. Muratov and A. V. Novoselova. Investigation of the equilibrium in a reac- tion in which beryllium oxide is reduced by carbon at high temperatures	334
O. J. Neiland and G. J. Vanag. The structure of some enolatebetaines of 5,5- dimethylcyclohexanedione-1,3	337

	<i>Pages</i>
A. V. Nikolaev and A. A. Sorokina. Reciprocal influence of rare-earth elements when extracted by tributylphosphate	341
T. I. Sorkina, I. I. Zaretzkaia and I. V. Torgov. The 1- β -acetoxyvinyl-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalene, a new bicyclic diene for the synthesis of steroid systems	345
M. M. Shemiakin and V. K. Antonov. A new procedure for the synthesis of α -substituted α -acylaminoacids	349
N. I. Shuikin and T. I. Naryshkina. Dehydrogenation of five-member cyclanes on platinum catalyst	351
K. B. Iatsimirskii. The solubility of compounds formed by transition metals, as considered in the light of the crystal field theory	354

PHYSICAL CHEMISTRY

I. Iu. Babkin and A. V. Kiselev. The adsorption energy of hydrocarbons on chemically modified silicon	357
G. A. Blokh. Investigation of rubber vulcanization process by means of electron paramagnetic resonance (radiospectroscopy)	361
V. V. Boldyrev, Iu. A. Zakharov, V. I. Eroshkin and M. G. Sokolova. The influence of preliminary irradiation on the rate of thermal decomposition of silver oxalate admixed with some cadmium.	365
E. Z. Vintaikin. An investigation of the thermodynamic properties of solid solutions within the nickel - chromium system	368
E. Kh. Enikeev, L. J. Margolis and S. Z. Roginskii. The rate of chemisorption of oxygen by zinc oxide as affected by the surface charge	372
V. I. Zykov. New type of current strength jumps on capillary electrode in the reduction of the BrO_3^- anion.	376
A. I. Kitaigorodskii and R. M. Miasnikova. Determination of equilibrium diagrams for the naphthalene- β -Cl-naphthalene and 1,8-dinitronaphthalene-1,5-dinitronaphthalene systems by growing single crystals	380
D. P. Timofeev and I. T. Erashko. Investigation of the structure of sorbents by kinetic methods	384
A. A. Trapeznikov. The effects of the ripening and ageing of aluminium naphthenate gels on their elastic deformation, shear strength, relaxation time and structure	387
K. I. Sakodinskii and N. M. Zhavoronkov. The effect of γ -radiation on the rate of hydrogen exchange between water and isoamylthiol	391

CHEMICAL TECHNOLOGY

Su Vei-Chan, A. M. Brodskii and K. P. Lavrovskii. High speed contact cracking of Fushun slate pitch	394
---	-----

GEOGRAPHY

A. N. Okhlopova. On the two - layered circulation of water in the bays of lake Ladoga	397
---	-----

GEOLOGY

O. M. Znamenskaia. The stratigraphic position of the marine deposits in the valley of the Mga river	401
N. S. Zontov. On the zone of Würm period oxidation in the copper-nickel beds sulphide ores of Norilsk	405
Iu. P. Neprochnov, V. P. Goncharov and A. F. Neprochnova. Seismic data on the structure of the earth crust in the central portion of the Black Sea	408
B. A. Petrushevskii. On the geologic conditions during the Gansuy earthquake of 1920	412
E. A. Cheremisina. The paleogeography of the Mga sea from data of diatom analysis	416

MINERALOGY

V. V. Bakakin, V. B. Kravchenko and N. V. Belov. Crystalline structure of danburit $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and cherlbutite $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$	420
V. A. Kornetova. A hydrous beryllium phosphate, the moraezite, in pegmatites of East Transbaikalia	424

PALEONTOLOGY

L. A. Kuprianova. Pollen and spores of West-African mangroves	428
---	-----

ECOLOGY

T. I. Dergacheva. Adaptation of mosquitoes to varying air humidity	431
	237

<i>BIOPHYSICS</i>	<i>Pages</i>
E. I. Krichevskaja and G. V. Kapitonova. The effects of x-rays on the mechanisms controlling the level of free histamine in tissues	435
A. M. Siniukhin and V. A. Zubarev. Rythmic changes in the velocity of movement of Nitella protoplasm cells in response to excitation by potassium ions	439
<i>BIOCHEMISTRY</i>	
I. J. Barskii and M. S. Bardinskaia. Use of ultraviolet fluorescens microscopy in the study of the lignification of cell walls	443
B. B. Vartapetian and A. L. Kursanov. An investigation of the oxidative condensation of catechins by means of O_2^{18} and H_2O^{18}	447
M. F. Gulyi, L. T. Litvinenko and P. D. Dvornikova. Changes that take place in the properties of proteins on their interaction	451
<i>PLANT PHYSIOLOGY</i>	
M. Kh. Chailakhian and L. P. Khlopenkova. The influence of auxines and vitamins on the growth and development of gibberelline-treated plants	454
<i>ANATOMY</i>	
E. I. Sedlov, I. A. Sharovarov and V. A. Pchelin. The preservation of biological objects in polymethylmetacrylate	458
<i>EXPERIMENTAL MORPHOLOGY</i>	
A. I. Matveeva. Regeneration of the bones of the cranium vault in dogs in the case of homotransplantation of fresh, preserved or autoclaved bonedust	460
<i>PHYSIOLOGY</i>	
V. G. Kassil'. Conditioned response influences from stomach receptors upon appetite in higher animals	464
<i>EMBRYOLOGY</i>	
M. J. Levina. A certain form of adaptive variation of amniotic epithelium in some mammals	468
<i>PARASITOLOGY*</i>	
P. P. Vibe. The role of farm animals in the biological cycle of poly-chambered echinococcus	471

ПОПРАВКИ

В мою статью (Ю. А. Брудный «Приближение целыми функциями на внешности отрезка и на полуоси»), помещенную в ДАН, т. 124, № 4, 1959 г., необходимо внести следующие исправления и уточнения:

1. Всюду, где говорится о приближении на полуоси, приближающие функции являются целыми функциями порядка $1/2$ (функции конечной полустепени).

2. Всюду в формулах, заключенных в скобки, должно стоять $\frac{\sqrt{x}}{\sigma}$ вместо $\frac{\sqrt{x}}{\sigma \sqrt{x+1}}$.

Ю. А. Брудный

В моей статье, помещенной в ДАН, т. 125, № 3, 1959 г. (Э. Э. Кикайон «Экспериментальное исследование значения местных препятствий для кровотока в развитии атеросклеротических изменений артерий»), в подписи к рис. 1 вместо ошибочно напечатанного «в левой венечной артерии» следует читать «в левой сонной артерии».

Э. Э. Кикайон

М. Ш. БИРМАН

О СПЕКТРЕ ОПЕРАТОРОВ ШРЕДИНГЕРА И ДИРАКА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 1 VII 1959)

В заметке (1) было отмечено, что простые соображения теории возмущений квадратичных форм позволяют делать заключения о характере спектра некоторых полуограниченных сингулярных граничных задач. В (1) был указан ряд примеров. Здесь мы приводим дальнейшие результаты в этом направлении, главным образом применительно к оператору Шредингера. Близкие соображения могут быть использованы и при исследовании спектра некоторых неполуограниченных операторов. Мы применяем их к рассмотрению оператора Дирака.

В m -мерном евклидовом пространстве E_m рассмотрим оператор Шредингера $Mu = -\Delta u + p(x)u$ с непрерывным* потенциалом $p(x)$. Будем говорить, что $p(x)$ есть K -потенциал, если $\int |p(x)| dx$ по любому гиперкубу фиксированного размера стремится к нулю по мере удаления куба от начала координат. Если $p(x) = p(|x|)$ и $r \int_r^\infty |p(r)| dr \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, то $p(x)$ будем называть R -потенциалом. С помощью теоремы 1 заметки (1) получается следующая теорема.

Теорема 1. Если K -потенциал $p(x)$ ограничен, то спектр сгущения** оператора M совпадает с $[0, \infty)$. Если $p(x) \leq 0$ при больших $|x|$ и отрицательный спектр оператора $M_\alpha u = -\Delta u + \alpha p(x)u$ дискретен при любом $\alpha > 0$, то $p(x)$ есть K -потенциал.

Следующая теорема позволяет подробнее исследовать отрицательный спектр.

Теорема 2. Если $p(x) \leq 0$ при больших $|x|$ и

$$\sup_R R^{2-m} \int_{|x| \leq R} |p(x)| dx = \infty, \quad (1)$$

то отрицательный спектр оператора M бесконечен. Если $p(x) = p(|x|) \leq 0$, $m \geq 3$ и отрицательный спектр M_α бесконечен при всех $\alpha > 0$, то (1) выполнено***. Если $p(x) = p(|x|) \leq 0$, $m \geq 3$, то для конечности отрицательного спектра M_α при всех $\alpha > 0$ необходимо**** и достаточно, чтобы $p(x)$ было R -потенциалом.

Рассмотрим теперь одномерный оператор Шредингера $ly = -y'' + p(x)y$ с периодическим потенциалом на всей оси и возмутим его добавочным непериодическим потенциалом $q(x)$. Если, например, $q(x)$ есть K -потенциал, то непрерывный спектр не изменится (1). Может, однако, появиться дискретный спектр.

* Можно тем же способом рассмотреть случай наличия у $p(x)$ особых точек на конечном расстоянии.

** Т. е. точки непрерывного спектра и бесконечнократные собственные значения.

*** Случай $m = 2$ обладает особенностями, на которых мы не будем останавливаться.

**** Необходимость по существу была отмечена ранее И. М. Глазманом (2).

Теорема 3. Для того чтобы спектр оператора $ly + \alpha q(x)y$, $q(x) \leq 0$, расположенный левее нижней грани оператора l , был конечным при любом $\alpha > 0$, необходимо и достаточно, чтобы $q(x)$ и $q(-x)$ были R -потенциалами при $x > 0$ и $x < 0$ соответственно.

Леммы 2 и 3 заметки (1) позволяют в ряде случаев оценить число собственных значений, лежащих левее данной точки. Рассмотрим, например, на полуоси $[0, \infty)$ задачу

$$-y'' - \alpha p(x)y = \lambda y, \quad y(0) = 0 \quad (2)$$

при $\alpha > 0$, $p(x) \geq 0$. Значения $\alpha = \alpha_k$, при переходе через которые число отрицательных собственных значений возрастает (точки появления «виртуальных уровней»), совпадают с собственными значениями уравнения струны $y'' + \mu p(x)y = 0$, $y(0) = 0$. Отсюда, вычисляя последовательные следы функции Грина последней задачи, находим, что

$$\sum_1^\infty \alpha_k^{-1} = \int_0^\infty t p(t) dt, \quad \sum_1^\infty \alpha_k^{-2} = \int_0^\infty p(x) dx \int_0^x t^2 p(t) dt \quad (3)$$

и т. д. Правые части соотношений (3) в предположении сходимости соответствующих интегралов дают, очевидно, оценку* сверху числа отрицательных собственных значений задачи (2) при $\alpha = 1$. Заметим, что при знакопеременном $p(x)$ следует в соответствующих оценках заменять функцию $p(x)$ ее положительной частью $p^+(x)$. Указанный подход можно развивать в различных направлениях. Так, число $s(\epsilon)$ собственных значений задачи (2) ($\alpha = 1$), лежащих левее точки $\lambda = -\epsilon^2$, оценивается сверху выражением $\int_0^\infty t [p(t) - \epsilon^2]^+ dt$. Другую оценку можно получить, используя функцию Грина оператора $-y'' + \epsilon^2 y$:

$$s(\epsilon) < \frac{1}{2\epsilon} \int_0^\infty (1 - e^{-2\epsilon t}) p^+(t) dt. \quad (4)$$

Для задачи $-\Delta u - p(x)u = \lambda u$ при $m = 3$ с помощью следа первой итерации функции Грина аналогичным образом находим, что $s(\epsilon)$ оценивается сверху величинами

$$\frac{1}{16\pi^2} \iint \frac{[p(x) - \epsilon^2]^+ [p(y) - \epsilon^2]^+}{|x - y|^2} dx dy, \quad \frac{1}{16\pi^2} \iint \frac{p^+(x) p^+(y) e^{-2\epsilon|x-y|}}{|x - y|^2} dx dy.$$

При $\epsilon = 0$ обе оценки совпадают. Другие оценки можно получать, вводя в задачу параметр иным способом. Так, задача

$$-y'' - \beta x^{-2}y - \alpha(p(x) - \beta x^{-2})y = \lambda y, \quad y(0) = 0 \quad (\alpha > 0, 4\beta < 1)$$

при $\alpha = 1$ совпадает с (2). Отсюда находим, что в задаче (2)

$$s(0) < (1 - 4\beta)^{-1/2} \int_0^\infty x [p(x) - \beta x^{-2}]^+ dx.$$

При $\beta = 0$ получаем прежнюю оценку. Полагая $\beta = -l(l+1)$ и $\tilde{p}(x) = p(x) + l(l+1)x^{-2}$, получим, что в задаче

$$-y'' + l(l+1)x^{-2}y - \tilde{p}(x)y = \lambda y, \quad y(0) = 0, \quad (5)$$

$s(0) < (2l+1)^{-1} \int_0^\infty x \tilde{p}^+(x) dx$. Эта оценка была получена в (4) другим путем.

* По поводу первой из этих оценок см. (3, 4).

Число примеров такого рода можно было бы без труда увеличить. В частности, в задаче (5) можно указать оценку для $s(\varepsilon)$, аналогичную оценке (4). Отметим еще, что в задаче $(-1)^n y^{(2n)} - p(x)y = \lambda y$ ($0 \leq x < \infty$), $y(0) = \dots = y^{(n-1)}(0) = 0$ число $s(0) < \gamma_{2n} \int_0^\infty x^{2n-1} p^+(x) dx$. Величины γ_{2n} можно вычислять рекуррентно; приводим первые четыре числа: $\gamma_2 = 3\gamma_4 = 20\gamma_6 = 252\gamma_8 = 1$.

Рассмотрим теперь в $L_2(E_3)$ оператор Дирака ⁽⁵⁾ при наличии поля, создаваемого скалярным потенциалом. Надлежащим выбором единиц задачу о спектре оператора Дирака можно записать в виде системы 4 уравнений

$$H\varphi \equiv [\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 + q(x)]\varphi = \lambda\varphi.$$

Здесь $\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4\}$, $p_k = -i\partial/\partial x_k$, $k = 1, 2, 3$ и α_k — числовые матрицы Дирака, удовлетворяющие условиям $\alpha_j \alpha_k + \alpha_k \alpha_j = 2\delta_{kj}$; $j, k = 1, 2, 3, 4$. Потенциал $q(x)$ будем ниже считать непрерывным и ограниченным. Напомним, что оператор $H_0 = \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4$ имеет непрерывный спектр, заполняющий всю ось за исключением интервала $(-1, 1)$.

Теорема 4. Если $q(x)$ есть K -потенциал, то спектр сгущения оператора H совпадает со спектром H_0 . Если оператор Шредингера M_α при $p(x) = -|q(x)|$ и любом $\alpha > 0$ имеет конечный отрицательный спектр, то H имеет конечный спектр* в $(-1, 1)$. Общая кратность спектра оператора H в $(-1 + \eta, 1 - \eta)$, $0 \leq \eta < 1$, не превосходит числа $4s(\varepsilon)$ для оператора Шредингера M при $p(x) = -2(2|q| + q^2)$ и $\varepsilon^2 = 2\eta(2 - \eta)$.

Остановимся теперь на радиальной системе Дирака ⁽⁵⁾, которую запишем в виде

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \frac{d\varphi}{dr} + \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \varphi - \frac{k}{r} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \varphi + q(r)\varphi = \lambda\varphi, \quad \varphi(0) = {}_r^0 0. \quad (6)$$

Здесь $\varphi = \{\varphi_1(r), \varphi_2(r)\}$, $k = \pm 1, \pm 2, \dots$

Теорема 5. Общая кратность спектра системы (6) в $(-1, 1)$ не превосходит суммы числа отрицательных собственных значений двух задач вида (5) при $l = k$, $\tilde{p} = 2(2q^+ + q^2)$ и $l = k - 1$, $\tilde{p} = 2(2q^- + q^2)$ соответственно.

Аналогичным образом можно оценить число собственных значений в $(-1 + \eta, 1 - \eta)$.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
23 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ш. Бирман, ДАН, 125, № 3 (1959). ² И. М. Глазман, ДАН, 87, № 2 (1952). ³ Э. А. Коддингтон, Н. Левинсон, Теория обыкновенных дифференциальных уравнений, гл. IX, ИЛ, 1958. ⁴ V. Bargmann, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 38, № 11 (1952). ⁵ В. А. Фок, Начала квантовой механики, Л., 1932.

* В частности, это выполнено, если $|q(x)| \leq \hat{p}(|x|)$ и $\hat{p}(r)$ есть R -потенциал.

И. В. ГЕЛЬМАН

ОБ ОДНОМ ПРИЗНАКЕ ПОЛНОЙ НЕПРЕРЫВНОСТИ ОПЕРАТОРА ВЛОЖЕНИЯ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 2 VII 1959)

1. Пусть Ω — n -мерная ограниченная область, являющаяся суммой конечного числа звездных областей, и $\omega^{(s)}$ — многообразие s измерений из замыкания Ω , которое преобразованием координат, вносящим лишь конечное искажение расстояний, может быть переведено в плоское.

Рассмотрим пространство $F_M^{(l)}$ функций $u(x)$ ($x \in \Omega$), все l -е обобщенные производные которых существуют и принадлежат пространству Орлича $L_M(\Omega)$ *.

Пространства $F_M^{(l)}$ введены в (2,3). В настоящей заметке мы продолжим изучение этих пространств.

Пусть R — диаметр области Ω , $P(x_1, \dots, x_n) \in \Omega$, $Q(y_1, \dots, y_s) \in \omega^{(s)}$,

$$\rho_1 = \left(\sum_{i=1}^s y_i^2 \right)^{1/2}, \quad \rho_2 = \left(\sum_{i=1}^s x_i^2 \right)^{1/2}, \quad \rho_3 = \left(\sum_{i=s+1}^n x_i^2 \right)^{1/2}, \quad r = |P - Q|, \quad \tilde{r} = \left(\sum_{i=1}^s (x_i - y_i)^2 \right)^{1/2}.$$

Через $N(v)$ обозначим N -функцию, дополнительную к $M(u)$.

Теорема 1. Пусть $M_1(u)$ — некоторая N -функция, $0 \leq k < l$, $k_1 > 0$, $k_2 > 0$, $s > k_1 + k_2$, причем $k_1 + k_2 \leq n - l + k$ (знак равенства возможен лишь при $s = n$), так что

$$\int_{\rho_2, \rho_3 \leq R} N[\rho_2^{-k_2} \rho_3^{l-n-k+k_1+k_2}] dx_1 \dots dx_n < \infty, \quad \int_{\rho_1 \leq R} M_1[\rho_1^{-k_1}] dy_1 \dots dy_s < \infty.$$

Если $u(x) \in F_M^{(l)}$, то $u(x) \in F_{M_1}^{(k)}(\omega^{(s)})$. Оператор вложения из $F_M^{(l)}$ в $F_{M_1}^{(k)}(\omega^{(s)})$ вполне непрерывен. Более того, если $u_m(x) \in F_M^{(l)}$ ($m = 1, 2, \dots$) и старшие производные $\{\partial^l u_m / \partial x_1^{l_1} \dots \partial x_n^{l_n}\}$ сходятся E_N -слабо при $m \rightarrow \infty$, то младшие производные сходятся по норме тех пространств Орлича, в которых они содержатся по первой части теоремы.

Теорема 2. Пусть для всех $P \in \Omega$, $Q \in \omega^{(s)}$ имеем $|A(P, Q)| \leq A$ ($A > 0$ — постоянная). Рассмотрим интеграл типа потенциала

$$u_\lambda(Q) = \int_{\Omega} \frac{A(P, Q)}{r^\lambda} f(P) d\Omega_P \quad (0 < \lambda < n; f(P) \in L_M^*(\Omega)). \quad (1)$$

Если N -функция $M_1(u)$ и числа $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$, $\lambda_3 \geq 0$ ($\lambda_3 = 0$ лишь при $s = n$) таковы, что $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, $s > \lambda_1 + \lambda_2$,

$$\int_{\rho_2, \rho_3 \leq R} N[\rho_3^{-\lambda_3} \rho_2^{-\lambda_2}] dx_1 \dots dx_n < \infty, \quad \int_{\rho_1 \leq R} M_1[\rho_1^{-\lambda_1}] dy_1 \dots dy_s < \infty,$$

* Во всем, что связано с пространствами Орлича, мы опираемся на теорию этих пространств, развитую в монографии М. А. Красносельского и Я. Б. Рутницкого (1) и придерживаемся принятой там терминологии.

то функция $u(Q)$ принадлежит пространству $E_{M_1}(\omega^{(s)})^*$, причем

$$\|u\|_{M_1} \leq k \|\rho_2^{-\lambda_2} \rho_3^{-\lambda_3}\|_N \|\rho_1^{-\lambda_1}\|_{M_1} \|f\|_M \quad (2)$$

($k > 0$ — постоянная).

Теорема 3. Пусть $|A(P, Q)| \leq A$, $|\partial A(P, Q)/\partial y_i| \leq A$ ($i = 1, 2, \dots, s$; $A > 0$ — постоянная) для всех $P \in \Omega$, $Q \in \omega^{(s)}$. При сделанных в теореме 2 допущениях интеграл типа потенциала (1), рассматриваемый как оператор из $L_M^*(\Omega)$ в $E_{M_1}(\omega^{(s)})$, вполне непрерывен. Всякую E_N -слабо сходящуюся последовательность функций этот оператор переводит в последовательность, сходящуюся по норме пространства $E_{M_1}(\omega^{(s)})$.

2. Теорема 1 является следствием теорем 2 и 3. Если совокупность ограниченных функций плотна в $L_M^*(\Omega)$, то это устанавливается непосредственно предельным переходом в интегральном тождестве С. Л. Соболева ((⁴), стр. 62); для произвольных пространств Орлича следует применить изложенный в (³) (стр. 52—55) метод «существенно медленнее растущих функций»; неравенство $\int_{\rho_3 \leq R} N[\rho_3^{l-n-k+k_1+k_2}] dx_{s+1} \dots dx_n < \infty$,

которым при этом приходится пользоваться, следует из неравенства

$$\int_{\rho_2, \rho_3 \leq R} N[\rho_2^{-k_2} \rho_3^{l-n-k+k_1+k_2}] dx_1 \dots dx_n < \infty.$$

Доказательство теоремы 2. Пусть $N_1(v)$ — N -функция, дополнительная к $M_1(u)$. Надлежит оценить интеграл

$$\int \dots \int_{r^{\lambda}}^{n+s} \frac{f(P)g(Q)}{r^{\lambda}} dx_1 \dots dx_n dy_1 \dots dy_s \quad (g(Q) \in L_{N_1}^*(\omega^{(s)})). \quad (3)$$

Без ограничения общности можно считать, что $f(P) \geq 0$, $g(Q) \geq 0$, $g(Q)$ есть функция лишь от ρ_1 , а при фиксированных x_{s+1}, \dots, x_n $f(P)$ есть функция лишь от ρ_2 ((⁵), стр. 473—474). Разобьем интеграл I на три слагаемых: $I = I_1 + I_2 + I_3$, где в I_1 интегрирование ведется при $\rho_2 \leq \rho_1$, $\tilde{r} \leq \rho_1$, в I_2 — при $\rho_1 \leq \rho_2$, $\tilde{r} \leq \rho_2$, в I_3 — при $\rho_1 \leq \tilde{r}$, $\rho_2 \leq \tilde{r}$.

Вводя цилиндрические координаты, меняя порядок интегрирования и применяя известную лемму С. Л. Соболева ((⁵), стр. 474—477), получаем

$$I_1 \leq C_1 \int_0^R g(\rho_1) \rho_1^{s-1} \left[\int \dots \int dx_{s+1} \dots dx_n \frac{1}{\rho_1^s} \int_0^{\rho_1} f(\rho_2, x_{s+1}, \dots, x_n) \rho_2^{s-1} d\rho_2 \int_0^{\rho_1} \frac{\tilde{r}^{s-1} d\tilde{r}}{(\tilde{r}^2 + \rho_3^2)^{\lambda/2}} \right] d\rho_1;$$

поскольку $\frac{1}{(\tilde{r}^2 + \rho_3^2)^{\lambda/2}} \leq \frac{1}{\tilde{r}^{\lambda_1 + \lambda_2}} \frac{1}{\rho_3^{\lambda_3}}$ и $s > \lambda_1 + \lambda_2$, то

$$\int_0^{\rho_1} \frac{\tilde{r}^{s-1} d\tilde{r}}{(\tilde{r}^2 + \rho_3^2)^{\lambda/2}} \leq C_2 \frac{1}{\rho_1^{\lambda_1 + \lambda_2 - s}} \frac{1}{\rho_3^{\lambda_3}};$$

поэтому

$$\begin{aligned} I_1 &\leq C_3 \int_0^R \frac{g(\rho_1)}{\rho_1^{\lambda_1}} \rho_1^{s-1} d\rho_1 \int_0^R \int \dots \int \frac{f(\rho_2, x_{s+1}, \dots, x_n)}{\rho_2^{\lambda_2} \rho_3^{\lambda_3}} \rho_2^{s-1} d\rho_2 dx_{s+1} \dots dx_n \leq \\ &\leq C_4 \|g\|_{N_1} \|\rho_1^{-\lambda_1}\|_{M_1} \|\rho_2^{-\lambda_2} \rho_3^{-\lambda_3}\|_N \|f\|_M. \end{aligned}$$

* E_{M_1} — замыкание множества ограниченных функций по норме пространства $L_{M_1}^*$.

Аналогично оценивается интеграл I_2 .

Вводя цилиндрические координаты, меняя порядок интегрирования и применяя упомянутую лемму С. Л. Соболева для оценки интеграла I_3 , получаем:

$$I_3 \leq c_5 \int \dots \int \frac{dx_{s+1} \dots dx_n}{\rho_3^{\lambda_3}} \int_0^R \frac{\tilde{r}^{-1}}{\tilde{r}^{\lambda_1 + \lambda_2}} \left(\int_0^{\tilde{r}} f(\rho_2, x_{s+1}, \dots, x_n) \rho_2^{s-1} d\rho_2 \int_0^{\tilde{r}} g(\rho_1) \rho_1^{s-1} d\rho_1 \right) \tilde{r} dr.$$

Далее ведем оценку так:

$$\begin{aligned} I_3 &\leq c_6 \int \dots \int \frac{dx_{s+1} \dots dx_n}{\rho_3^{\lambda_3}} \int_0^R \frac{\tilde{r}^{-1}}{\tilde{r}^{\lambda_2}} \left(\int_0^{\tilde{r}} f(\rho_2, x_{s+1}, \dots, x_n) \rho_2^{s-1} d\rho_2 \right) \tilde{r} dr \int_0^{\tilde{r}} \frac{g(\rho_1)}{\rho_1^{\lambda_1}} \rho_1^{s-1} d\rho_1 = \\ &= c_6 \int_0^R \frac{g(\rho_1) \rho_1^{s-1}}{\rho_1^{\lambda_1}} d\rho_1 \int \dots \int \frac{dx_{s+1} \dots dx_n}{\rho_3^{\lambda_3}} \int_0^R f(\rho_2, x_{s+1}, \dots, x_n) \rho_2^{s-1} \left(\int_{\rho_2}^R \tilde{r}^{-\lambda_2-1} d\tilde{r} \right) d\rho_2 < \\ &< c_7 \int_0^R \frac{g(\rho_1)}{\rho_1^{\lambda_1}} \rho_1^{s-1} d\rho_1 \int \dots \int dx_{s+1} \dots dx_n \int_0^R \frac{f(\rho_2, x_{s+1}, \dots, x_n) \rho_2^{s-1}}{\rho_3^{\lambda_3} \rho_2^{\lambda_2}} d\rho_2 \leq \\ &\leq c_8 \|g\|_{M_1} \|\rho_1^{-\lambda_1}\|_{M_1} \|\rho_2^{-\lambda_2} \rho_3^{-\lambda_3}\|_N \|f\|_M. \end{aligned}$$

Этим установлено включение $u(x) \in L_{M_1}^*(\omega^{(s)})$ и оценка (2). Поскольку $\int_{\rho_1 \leq R} M_1[\rho_1^{-\lambda_1}] dy_1 \dots dy_s < \infty$, то также и $\int_{\rho_1 \leq R} M_1[\theta \rho_1^{-\lambda_1}] dy_1 \dots dy_s < \infty$, каково бы ни было число θ . Значит, функция $\rho_1^{-\lambda_1}$ принадлежит пространству $E_{M_1}(\omega^{(s)})$, и поэтому ее норма абсолютно непрерывна. Пусть \mathcal{G} — некоторое подмножество многообразия $\omega^{(s)}$ и $\chi_{\mathcal{G}}(Q)$ — его характеристическая функция, а $\chi_{\mathcal{G}}^*(\rho_1)$ — функция, равная единице в шаре с центром в начале координат, мера которого равна мере множества \mathcal{G} и нулю вне этого шара. Тогда, подобно оценке (2), устанавливается оценка

$$\|u \chi_{\mathcal{G}}\|_{M_1} \leq k_1 \|\rho_1^{-\lambda_1} \chi_{\mathcal{G}}^*\|_{M_1} \|\rho_2^{-\lambda_2} \rho_3^{-\lambda_3}\|_N \|f\|_{M_s} \quad (2')$$

из которой следует абсолютная непрерывность нормы функции $u(Q)$ и, тем самым, включение $u(Q) \in E_{M_1}(\omega^{(s)})$.

Доказательство теоремы 3 проводится так же, как в (3) (стр. 49—50).

3. Теорему 1 уместно сравнить с теоремой 3 статьи (2). В формулировке последней теоремы требуется, чтобы для некоторого $\delta > 0$ функция $N(v)$ удовлетворяла ограничению

$$N(v) > |v|^{(n-s)/(n-l+k-k_1-k_2)-\delta(n-s)/2k_2(n-l+k-k_1-k_2)},$$

и тогда функция $M_1(u)$ определяется из условия

$$\int_{\rho_1 \leq R} M_1[\rho_1^{-k_1-\delta}] dy_1 \dots dy_s < \infty.$$

Изложенный выше более точный способ оценок позволяет снять это обременительное ограничение и вместе с тем взять функцию $M_1(u)$ более быстро растущей; в самом деле, теперь функция $M_1(u)$ определяется из условия

$$\int_{\rho_1 \leq R} M_1[\rho_1^{-k_1}] dy_1 \dots dy_s < \infty.$$

Наряду с этим, из теоремы 1 вытекает следующий

Признак полной непрерывности оператора вложения.

Пусть $p > 1$, $s > n - lp$, $M(u) \sim |u|^p |\ln u|^{2(p-1)+\varepsilon}$ при некотором $\varepsilon > 0$; тогда, каково бы ни было $\sigma > 0$, оператор вложения из пространства $F_M^{(l)}$ в пространство $L_{M_1}^*(\omega^{(s)})$, где $M_1(u) \sim |u|^q |\ln u|^{-1-\sigma}$, $q = \frac{sp}{n-lp}$, вполне непрерывен.

Действительно, при указанном выборе функции $M(u)$ функция $N(v)$ эквивалентна $|v|^{p'} |\ln v|^{-2(1+\delta)}$, где $p' = p/(p-1)$, $\delta = \varepsilon/2(p-1)$ (см. (1), стр. 75), так что можно взять $\lambda_3 = (n-s)p'$, $\lambda_2 = s/p'$, $\lambda_1 = s/q$.

В заключение заметим, что оператор вложения из $W_p^{(l)}$ в L_q , как показал В. М. Бабич⁽⁶⁾, не является вполне непрерывным.

Хабаровский государственный
педагогический институт

Поступило
30 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Красносельский, Я. Б. Рутенский, Выпуклые функции и пространства Орлича, 1958. ² И. В. Гельман, ДАН, 122, № 4 (1958) *. ³ И. В. Гельман, О некоторых функциональных пространствах и их приложениях к вариационным задачам, Диссертация, Л., 1958. ⁴ С. Л. Соболев, Некоторые приложения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ⁵ С. Л. Соболев, Матем. сборн., 4 (46), № 3 (1938). ⁶ В. М. Бабич, Вестн. ЛГУ, сер. матем., мех., астрон., в. 4 (1956).

* Поправка. В статье И. В. Гельмана «О некоторых функциональных пространствах и их приложениях к вариационным задачам», помещенной в ДАН, т. 122, № 4, 1958 г., на стр. 548 в строке 11 напечатано $\int M_1 [\rho_1^{-k_1, \delta}] dy_1 \dots dy_s < \infty$, должно быть $\int M_1 [\rho_1^{-k_1 - \delta}] dy_1 \dots dy_s < \infty$.

Д. Ф. ДАВИДЕНКО и Г. И. БИРЮК

К ВОПРОСУ О РЕШЕНИИ МЕТОДОМ СЕТОК ВНУТРЕННЕЙ ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 6 VII 1959)

Предложенный в (1) метод построения разностных уравнений при решении методом сеток осесимметрической задачи Дирихле для уравнения Лапласа применяется в настоящей заметке к плоской задаче Дирихле. В частности, строится в случае квадратной сетки с шагом h 9-точечное разностное уравнение для произвольного узла сеточной области с погрешностью порядка h^5 . Записанное для внутреннего узла, это уравнение совпадает с известным 9-точечным разностным уравнением, построенным другим путем (2, 3).

Построением разностных уравнений для граничных узлов при решении задачи Дирихле для уравнений Лапласа и Пуассона занимался Ш. Е. Микеладзе (4). Им получены разностные уравнения с погрешностью порядка h^3 для любых граничных узлов и порядка h^4 для некоторого типа граничных узлов. В (3) получено 5-точечное разностное уравнение для уравнения Лапласа, применимое для произвольного узла и совпадающее в случае внутреннего узла с простейшим 5-точечным разностным уравнением.

1°. Пусть в области G плоскости x, y с границей Γ ищется решение $u(x, y)$ уравнения Лапласа

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0, \quad (1)$$

удовлетворяющее на границе Γ условию Дирихле. Предполагаем, что решение поставленной задачи обладает в G непрерывными и ограниченными производными до нужного нам порядка.

Покроем область G произвольной сеткой. Произвольный узел сетки обозначим через $\alpha_0 = \alpha_0(x_0, y_0)$, а m ближайших к нему узлов через $\alpha_i = \alpha_i(x_0 + k_i, y_0 + l_i)$ ($i = 1, 2, \dots, m$), где k_i, l_i — некоторые числа.

Следуя (1), предположим, что решение уравнения (1) в окрестности точки α_0 области G можно представить в виде

$$u(x, y) = a_{0,0}\Phi_0(x, y) + \sum_{n=1}^{\infty} [a_{n-1,1}\Phi_{2n-1}(x, y) + a_{n,0}\Phi_{2n}(x, y)],$$

где $\Phi_{2n-1}(x, y)$ и $\Phi_{2n}(x, y)$ — линейно независимые функции, удовлетворяющие уравнению (1) и условиям

$$\Phi_0(x, y) \equiv 1,$$

$$\frac{\partial^n \Phi_{2n-1}(x, y)}{\partial x^{n-q} \partial y^q} \bigg|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = \frac{\partial^n \Phi_{2n}(x, y)}{\partial x^{n-1+q} \partial y^{1-q}} \bigg|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = \begin{cases} 1, & q = 1; \\ 0, & q = 0; \end{cases}$$

$$\frac{\partial^\tau \Phi_{2n-1}(x, y)}{\partial x^{\tau-1} \partial y} \bigg|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = \frac{\partial^\tau \Phi_{2n}(x, y)}{\partial x^{\tau-1} \partial y} \bigg|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = 0, \quad \tau = 1, 2, \dots, n-1; n > 1;$$

$$\frac{\partial^\tau \Phi_{2n-1}(x, y)}{\partial x^\tau} \bigg|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = \frac{\partial^\tau \Phi_{2n}(x, y)}{\partial x^\tau} \bigg|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = 0, \quad \tau = 0, 1, 2, \dots, n-1,$$

$$n = 1, 2, \dots,$$

а коэффициенты $a_{n,0}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) и $a_{n-1,1}$ ($n = 1, 2, \dots$) определяются из соотношений, аналогичных (3), (4) ⁽¹⁾.

Поступая аналогично тому, как это делается в ⁽¹⁾, получаем следующее разностное соотношение, построенное по $m+1$ узлам,

$$u(x_0, y_0) + \sum_{i=1}^m b_i u(x_0 + k_i, y_0 + l_i) = R_{0,0}^{(m)}, \quad (2)$$

где

$$R_{0,0}^{(m)} = a_{\frac{m}{2},0} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_m^{(i)} + \sum_{n=\frac{m+2}{2}}^{\infty} \left[a_{n-1,1} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n-1}^{(i)} + a_{n,0} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n}^{(i)} \right]$$

в случае m четного или

$$R_{0,0}^{(m)} = \sum_{n=\frac{m+1}{2}}^{\infty} \left[a_{n-1,1} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n-1}^{(i)} + a_{n,0} \sum_{i=1}^m b_i \Phi_{2n}^{(i)} \right]$$

в случае m нечетного; $\Phi_q^{(i)} = \Phi_q(x_0 + k_i, y_0 + l_i)$ ($i = 1, 2, \dots, m$); коэффициенты b_i ($i = 1, 2, \dots, m$) определяются как решение системы линейных уравнений

$$\sum_{i=1}^m b_i = -1, \quad \sum_{i=1}^m b_i \Phi_q(x_0 + k_i, y_0 + l_i) = 0, \quad q = 1, 2, \dots, m-1$$

2°. Возьмем функции $\Phi_{2n-1}(x, y)$ и $\Phi_{2n}(x, y)$ в виде

$$\Phi_{2n-1}(x, y) = \sum_{v=0}^{E\left(\frac{n}{2}\right)} (-1)^v \frac{(x-x_0)^{n-2v} (y-y_0)^{2v}}{(n-2v)! (2v)!},$$

$$\Phi_{2n}(x, y) = \sum_{v=0}^{E\left(\frac{n-1}{2}\right)} (-1)^v \frac{(x-x_0)^{n-2v-1} (y-y_0)^{2v+1}}{(n-2v-1)! (2v+1)!}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Рассмотрим случай квадратной сетки с шагом h и положим $m = 8$.

Узел $\alpha_0 \in G$, для которого 8 ближайших к нему узлов α_i лежат либо в G , либо на границе Γ , назовем внутренним узлом сетки, а узел $\alpha_0 \in G$, для которого по крайней мере один из 8 ближайших к нему узлов лежит вне Γ , назовем граничным узлом.

Возьмем граничный узел α_0 и рассмотрим случай, когда все 8 ближайших к нему узлов находятся вне границы Γ . Пусть граница Γ пересекает прямые, соединяющие указанные 8 узлов с узлом α_0 , в точках $\alpha_i = \alpha_i(x_0 + k_i, y_0 + l_i)$, где

$$k_i = t_i h \quad (i = 1, 3, 6); \quad k_i = -t_i h \quad (i = 2, 5, 8); \quad k_4 = k_7 = l_1 = l_2 = 0; \\ l_i = t_i h \quad (i = 3, 4, 5); \quad l_i = -t_i h \quad (i = 6, 7, 8); \quad 0 < t_i < 1.$$

Этот случай является общим в следующем смысле. Если окажется, что один или несколько из указанных 8 ближайших к α_0 узлов лежат на Γ или внутри G , то этот новый случай получается из рассматриваемого нами, если соответствующие значения t_i положить равными единице.

Разностное соотношение (2) принимает в данном случае следующий вид:

$$u(x_0, y_0) = \sum_{i=1}^8 b'_i u(x_0 + k_i, y_0 + l_i) + R_{0,0}^{(8)}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned}
 b'_1 &= \frac{t_2 t_3 t_4}{t_1 + t_2} (x_1 + \omega_1 x_2) \rho, & b'_2 &= -\frac{t_1 t_3 t_4}{t_1 + t_2} (x_3 + \omega_1 x_4) \rho, \\
 b'_3 &= t_1 t_2 t_4 (t_5^2 \omega_2 - t_6^2 \alpha \omega_1) \rho, & b'_4 &= t_1 t_2 t_3 T \rho, & b'_5 &= t_1 t_2 t_3^2 t_4 S \rho, \\
 b'_6 &= -t_1 t_2 t_3^2 t_4 \omega_2 \rho, & b'_7 &= -t_1 t_2 t_3^2 t_4 \omega_1 \rho, & b'_8 &= t_1 t_2 t_3^2 t_4 \alpha \omega_1 \rho; \\
 x_1 &= t_5 [t_2 (t_3 - t_6) - t_4 (t_3 + t_5)] S + t_6 [t_2 (t_3 + t_6) - t_4 (t_3 - t_6)] \omega_2, \\
 x_2 &= t_8 (t_3 + t_8) (t_2 + t_4) \alpha - t_3 t_7 (t_4 + t_7) \beta, \\
 x_3 &= t_5 [t_4 (t_3 + t_5) + t_1 (t_3 - t_5)] S + t_6 [t_1 (t_3 + t_6) + t_4 (t_3 - t_6)] \omega_2, \\
 x_4 &= t_8 (t_3 + t_8) (t_1 - t_4) \alpha + t_3 t_7 (t_4 + t_7) \beta; \\
 T &= t_6 (t_6 - t_3) \omega_2 + [t_8 (t_3 + t_8) \alpha - t_3 t_7 \beta] \omega_1 - t_5 (t_3 + t_6) S, \\
 S &= m(t_3, -t_6, t_4) (\alpha A_2 - \beta A_1) + m(t_3, t_8, t_4) \alpha A_0 + t_3 t_7 (t_7^2 - t_4^2) \beta A_0; \\
 \omega_1 &= A_0 m(t_3, t_5, t_4), & \omega_2 &= (\alpha A_2 - \beta A_1) m(t_3, t_5, t_4); \\
 \rho^{-1} &= \alpha \delta - \beta \gamma, & \alpha &= B_1 A_0 - A_1 B_0, & \beta &= B_2 A_0 - A_2 B_0, \\
 \gamma &= C_1 A_0 - A_1 C_0, & \delta &= C_2 A_0 - A_2 C_0; \\
 A_0 &= r(t_1, t_2, t_3, t_6, t_4, t_5) - r(t_1, t_2, t_3, -t_5, t_4, -t_6), \\
 B_0 &= s(t_1, t_2, -t_6, t_3, t_4, t_5) - s(t_1, t_2, t_5, t_3, t_4, -t_6), \\
 C_0 &= l(t_1, t_2, t_3, t_6, t_4, t_5) - l(t_1, t_2, t_3, -t_5, t_4, -t_6), \\
 A_1 &= t_3 t_7 (t_4 + t_7) [(t_1 - t_2) m(t_3, t_5, t_4) + (t_4 - t_7) n(t_1, t_2, t_3, -t_5, t_4)], \\
 B_1 &= t_3 t_7 \{ [t_4 d(t_2, t_1, t_4) + t_7 d(t_2, t_1, t_7)] m(t_3, t_5, t_4) + \\
 &\quad + (t_4^2 - t_7^2) p(t_1, t_2, t_5, t_3, t_4) \}, \\
 C_1 &= t_3^2 (t_1 t_2 + t_4 t_7) (t_4 + t_7) m(t_3, t_5, t_4) + t_3 t_7 (t_4^2 - t_7^2) q(t_1, t_2, t_3, -t_5, t_4), \\
 A_2 &= r(t_1, t_2, t_3, -t_5, t_4, t_6) - r(t_1, t_2, t_3, t_8, t_4, t_5) + \\
 &\quad + 2 t_3 t_4 t_8 (t_1 - t_2) m(t_3, t_5, t_4), \\
 B_2 &= s(t_1, t_2, t_5, t_3, t_4, t_8) - s(t_1, t_2, t_8, t_3, t_4, t_5) - \\
 &\quad - 2 t_3 t_8 c(t_1, t_2, t_8) m(t_3, t_5, t_4), \\
 C_2 &= l(t_1, t_2, t_3, -t_5, t_4, t_8) - l(t_1, t_2, t_3, t_8, t_4, t_5) + \\
 &\quad + 2 t_3^2 m(t_3, t_5, t_4) [t_1 t_2 (t_4 + t_8) + t_4^2 t_8]; \\
 l(t_i, t_j, t_k, t_l, t_m, t_n) &= q(t_i, t_j, t_k, t_l, t_m) m(t_k, t_n, t_m), \\
 s(t_i, t_j, t_k, t_l, t_m, t_n) &= p(t_i, t_j, t_k, t_l, t_m) m(t_l, t_n, t_m), \\
 r(t_i, t_j, t_k, t_l, t_m, t_n) &= n(t_i, t_j, t_k, t_l, t_m) m(t_k, t_n, t_m); \\
 q(t_i, t_j, t_k, t_l, t_m) &= t_m k(t_i, t_j, t_k, t_l) + t_k t_l (t_k - t_l) (t_i t_j + t_m^2), \\
 p(t_i, t_j, t_k, t_l, t_m) &= g(t_i, t_j, t_k, t_l) - t_k t_m (t_k + t_l) d(t_j, t_i, t_m), \\
 n(t_i, t_l, t_k, t_l, t_m) &= t_l t_m (t_k - t_l) (t_i - t_j) - t_l (t_k + t_l) (t_i t_j + 2 t_k t_l); \\
 k(t_i, t_j, t_k, t_l) &= t_i t_j (t_k^2 + t_l^2) + t_k t_l (t_i - t_j) (t_k + t_l), \\
 g(t_i, t_j, t_k, t_l) &= t_k^2 c(t_i, t_j, -t_l) - t_k t_l c(t_i, t_j, t_k), \\
 c(t_i, t_j, t_k) &= t_i t_j (t_j - t_i) + 4 t_k^3, & d(t_i, t_j, t_k) &= t_i (t_i - t_j) + t_k^2 + t_j^2, \\
 m(t_i, t_j, t_k) &= t_j (t_i + t_j) (t_k^2 + 2 t_i t_j); & |R_{0,0}^{(8)}| &\leq Ch^5 M_5 + O(h^6).
 \end{aligned}$$

Здесь C — постоянная, зависящая от t_i и не зависящая от шага сетки h и u ; M_5 — верхняя грань модулей пятых производных функции u в открытой области G .

Отбрасывая в (3) остаточный член $R_{0,0}^{(8)}$, представляющий величину, малую по сравнению с остальными членами, получим разностное уравнение, применимое для произвольного узла квадратной сетки. Пользуясь

этим уравнением, можно определить при заданных значениях u на границе Γ приближенные значения функции u во всех узлах сетки области G . Приведем значения коэффициентов b'_i для ряда частных случаев.

1) $t_3 \neq 1, t_i = 1$ ($i = 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8$).

$$\begin{aligned} b'_1 = b'_4 = t_3(1 + t_3)(1 + 2t_3 + 3t_3^2)\rho; \quad b'_2 = b'_7 = 3t_3(1 + t_3)(1 + t_3^2)\rho; \\ b'_{3i} = 3\rho; \quad b'_5 = b'_6 = 1/2 t_3(1 + t_3)(1 + 2t_3)\rho; \quad b'_8 = t_3(1 + 2t_3^2)\rho; \quad (4) \\ \rho^{-1} = (1 + t_3)(1 + 2t_3)(3 + t_3 + 6t_3^2). \end{aligned}$$

Запишем этот случай символически: $(t_3; 12345678)$, где цифры обозначают индексы коэффициентов b' .

Для случаев: 2) $t_5 \neq 1, t_i = 1$ ($i = 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8$); 3) $t_6 \neq 1, t_i = 1$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8$); 4) $t_8 \neq 1, t_i = 1$ ($i = 1, 2, \dots, 7$) коэффициенты b'_i получаются из (4) заменой t_3 на t_5, t_6, t_8 соответственно и перестановкой индексов у соответствующих коэффициентов следующим образом: $(t_5; 21543876)$, $(t_6; 12678345)$, $(t_8; 74825613)$.

5) $t_3 \neq 1, t_5 \neq 1, t_i = 1$ ($i = 1, 2, 4, 6, 7, 8$).

$$\begin{aligned} b'_1 = t_3 t_5 [2(1 + 2t_3)(1 - t_5) + \tau]\rho; \quad b'_2 = t_3 t_5 [2(1 + 2t_5)(1 - t_3) + \tau]\rho; \\ b'_3 = 3t_5(1 + t_3)^{-1}(1 + 2t_5)\rho; \quad b'_4 = t_3 t_5 \tau \rho; \quad b'_5 = 3t_3(1 + t_5)^{-1}(1 + 2t_3)\rho; \\ b'_6 = t_3 t_5(1 + t_5)^{-1}(1 + 2t_3)(1 + 2t_5^2)\rho; \quad b'_7 = t_3 t_5 [2(t_3 + t_5) - 8t_3 t_5 + 4 + \tau]\rho; \\ b'_8 = t_3 t_5(1 + t_3)^{-1}(1 + 2t_5)(1 + 2t_3^2)\rho; \quad \tau = 3(t_3^2 + t_5^2) + 6t_3 t_5(t_3 + t_5); \\ \rho^{-1} = 3(t_3 + t_5)(1 + 8t_3^2 t_5^2) + 6(t_3^2 + t_5^2)(1 + 2t_3 t_5) + \\ + 2t_3 t_5(2 + t_3 + t_5 - 4t_3 t_5). \end{aligned}$$

Символически: $(t_3, t_5; 12345678)$.

Случаи: 6) $t_3 \neq 1, t_6 \neq 1, t_i = 1$ ($i = 1, 2, 4, 5, 7, 8$); 7) $t_5 \neq 1, t_8 \neq 1, t_i = 1$ ($i = 1, 2, 3, 4, 6, 7$); 8) $t_6 \neq 1, t_8 \neq 1, t_i = 1$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 7$) получаются из 5) при помощи следующей символической записи: $(t_3, t_6; 47316528)$, $(t_8, t_5; 74825613)$, $(t_6, t_8; 12678346)$ соответственно.

Замечание. В случае $m = 4$ полученное описанным методом разностное уравнение, погрешность которого имеет порядок h^3 , совпадает с упомянутым выше 5-точечным уравнением из (3).

3°. Пример. Пусть требуется найти решение $u(x, y)$ уравнения (1) внутри эллипса $x^2 + 4y^2 = 1$, удовлетворяющее на границе условиям:

$$\begin{aligned} u = e^{1/4\pi} \sqrt{1-x^2} \cos 1/2 \pi x, \quad 0 \leq y \leq 0,5; \\ u = e^{-1/4\pi} \sqrt{1-x^2} \cos 1/2 \pi x, \quad -0,5 \leq y \leq 0. \end{aligned}$$

В случае $h = 0,25$ получаем следующие результаты: максимальная абсолютная погрешность приближенного решения, полученного по формуле (3), равна 0,00004163, по формуле из (3) равна 0,00526489, при сплосе граничных значений по Коллатцу равна 0,01377818.

Поступило
16 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Ф. Давиденко, ДАН, 110, № 6, 910 (1956). ² Ш. Е. Микеладзе, Численные методы интегрирования дифференциальных уравнений с частными производными, Л.—М., 1936. ³ Л. В. Канторович, В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, Л.—М., 1949. ⁴ Ш. Е. Микеладзе, Изв. АН СССР, сер. матем., 5, № 1, 57 (1941).

П. П. КОРОВКИН

ЕМКОСТЬ МНОЖЕСТВА И СИНГУЛЯРНЫЕ ФУНКЦИИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 2 VII 1959)

Пусть $\varphi(x)$ — неубывающая на отрезке $[-1, 1]$ сингулярная функция, $m\{\varphi'(x) > 0\} = 0$. Пусть, далее, $\beta_0 = -1 < \alpha_1 < \beta_1 \dots < \beta_n < \alpha_{n+1} = 1$, $A_n = \sum_{k=1}^n [\alpha_k, \beta_k]$, $B_n = \sum_{k=0}^n [\beta_k, \alpha_{k+1}]$. Рассмотрим всевозможные множества A_n , состоящие из n отрезков, $0 < m A_n = q < 2$, и положим

$$\inf_{mA_n=q} \int_{B_n} d\varphi(x) = \Delta_n(q). \quad (1)$$

Хорошо известно, что величина $\Delta_n(q) \rightarrow 0$, когда $n \rightarrow \infty$.

Рассмотрим теперь всевозможные множества A_n , емкость (трансфинитный диаметр) которых $c(A_n) = q < c([-1, 1]) = 1/2$, и положим

$$\inf_{c(A_n=q)} \int_{B_n} d\varphi(x) = \delta_n(q). \quad (2)$$

В этой заметке устанавливается наличие сингулярных функций, для которых последовательность $\delta_n(q)$ ограничена снизу положительным числом при всяком $q < 1/2$.

Предварительно рассмотрим несколько вспомогательных соотношений, относящихся к емкости множества.

Лемма 1. Если F_1, F_2 — ограниченные замкнутые множества плоскости комплексного переменного z и емкость множества F_1 положительна, то

$$c(F_1 + F_2) \leq [c(F_1)]^c d^{1-c}, \quad (3)$$

где d — диаметр множества $F_1 + F_2$ и

$$\rho = \frac{\ln d - \ln [c(F_1)]}{z \ln d - \ln [c(F_1) c(F_2)]}. \quad (4)$$

Доказательство. Пусть p_n и q_n — целые положительные числа, $p_n + q_n = n$, $p_n/n \rightarrow s$, $0 < s < 1$. Обозначая через $T_n(z, F)$ полиномы Чебышева, наименее уклоняющиеся от нуля на множестве F , положим

$$\pi_n(z) = T_{p_n}(z, F_1) T_{q_n}(z, F_2).$$

Имеем

$$\begin{aligned} m_n(F_1 + F_2) &= \max_{F_1 + F_2} |T_n(z, F_1 + F_2)| \leq \max_{F_1 + F_2} |\pi_n(z)| = \\ &= \max \left\{ \max_{F_1} |\pi_n(z)|, \max_{F_2} |\pi_n(z)| \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Учитывая, что корни полиномов Чебышева $T_n(z, F)$ принадлежат выпуклому множеству, содержащему F , находим

$$\max_{F_1} |\pi_n(z)| \leq \max_{F_1} |T_{p_n}(z, F_1)| d^{q_n} = m_{p_n}(F_1) d^{q_n}; \quad (6)$$

$$\max_{F_2} |\pi_n(z)| \leq m_{q_n}(F_2) d^{p_n}. \quad (7)$$

Из соотношений (5), (6), (7) и соотношения $p_n/n \rightarrow s$ получаем

$$c(F_1 + F_2) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{m_n(F_1 + F_2)} \leq \max \{ [c(F_1)]^s d^{1-s}, [c(F_2)]^{1-s} d^s \}.$$

Отсюда, если $c(F_1) = c(F_2) = 0$, то $c(F_1 + F_2) = 0$; если $c(F_1) \neq 0$, а $c(F_2) = 0$, то $c(F_1 + F_2) = c(F_1)$; если же, наконец, $c(F_1) \neq 0$ и $c(F_2) \neq 0$, то, положив $s = \rho$, мы получим в последней фигурной скобке равные числа и лемму.

Следствие. Если $c(F_1 + F_2) - c(F_1) \geq \lambda > 0$ и диаметр множества $F_1 + F_2$ не превосходит d , то найдется положительное число $\varepsilon(\lambda, d)$, зависящее только от λ и d и не зависящее от строения множеств F_1 и F_2 , такое, что будет справедливо неравенство $c(F_2) \geq \varepsilon(\lambda, d)$.

До сих пор мы изучали свойства емкости множеств, расположенных в комплексной плоскости. В дальнейшем будем считать эти множества расположенными на отрезке $[-1, 1]$. Диаметр таких множеств не превышает 2.

Пусть F_x — пересечение множества F и отрезка $[-1, x]$. Положим $f(x) = c(F_x)$. Легко видеть, что функция $f(x)$ не убывает на отрезке $[-1, 1]$, $f(-1) = 0$, $f(1) = c(F)$.

Лемма 2. Если A_n, B_n — множества, отмеченные в начале заметки, $c(A_n) \leq c(F) - \lambda$, $\lambda > 0$, то

$$\lambda \varepsilon\left(\frac{\lambda}{2}, 2\right) \leq \int_{B_n} df(x) = f(\alpha_1) + \sum_{k=1}^n \{f(\alpha_{k+1}) - f(\beta_k)\}. \quad (8)$$

Доказательство. Положим $F_1 = FA_n$, $F_2 = FB_n$, $F_{2,x} = F_2[-1, x]$, $g(x) = c(F_1 + F_{2,x})$. Функция $g(x)$ монотонно возрастает на отрезке $[-1, 1]$, $g(-1) = c(F_1)$, $g(1) = c(F_1 + F_2) = c(F)$, и постоянна на каждом отрезке множества A_n , так как на этом отрезке нет точек множества F_2 ; $g(\alpha_k) = g(\beta_k)$. Так как $F_1 \subset A_n$, то $g(1) - g(-1) = c(F) - c(F_1) \geq c(F) - c(A_n) \geq \lambda > 0$. Если x_0 — точка, в которой $g(x_0) = c(F_1 + F_{2,x_0}) = c(F) - \lambda/2$, то $c(F_1 + F_{2,x_0}) - c(F_1) \geq \lambda/2$. Отсюда и последнего следствия заключаем, что $c(F_{2,x_0}) \geq \varepsilon(\lambda/2, 2) > 0$. Тем более $f(x_0) = c(F_{x_0}) \geq c(F_{2,x_0}) \geq \varepsilon(\lambda/2, 2)$. Если $x_0 \leq \alpha_1$, то $f(\alpha_1) \geq f(x_0) \geq \varepsilon(\lambda/2, 2)$, и лемма доказана. Остается, следовательно, рассмотреть тот случай, когда $\beta_k < x_0 \leq \alpha_{k+1}$. Пусть $H = F \cdot [x_0, \alpha_{k+1}]$. В силу леммы 4 из (1), имеем

$$\frac{c(F_{x_0} + H)}{c(F_{x_0})} \geq \frac{c(F_1 + F_{x_0} + H)}{c(F_1 + F_{x_0})}.$$

Принимая во внимание принятые обозначения, получим

$$\frac{f(\alpha_{k+1})}{f(x_0)} \geq \frac{g(\alpha_{k+1})}{g(x_0)}, \quad f(\alpha_{k+1}) - f(x_0) \geq \frac{f(x_0)}{g(x_0)} \{g(\alpha_{k+1}) - g(x_0)\}.$$

Так как $f(x_0) \geq \varepsilon(\lambda/2, 2)$, $g(x_0) \leq g(1) = c(F)$, то

$$f(\alpha_{k+1}) - f(x_0) \geq \frac{\varepsilon(\lambda/2, 2)}{c(F)} \{g(\alpha_{k+1}) - g(x_0)\}.$$

Подобным же образом найдем

$$\begin{aligned} f(\alpha_{k+2}) - f(\beta_{k+1}) &\geq \frac{\varepsilon(\lambda/2, 2)}{c(F)} \{g(\alpha_{k+2}) - g(\beta_{k+1})\}, \\ &\dots \dots \dots \\ f(1) - f(\beta_n) &\geq \frac{\varepsilon(\lambda/2, 2)}{c(F)} \{g(1) - g(\beta_n)\}. \end{aligned}$$

Принимая во внимание, что $c(F) \leq c([-1, 1]) = 1/2$, $f(x_0) \geq f(\beta_k)$, $g(\alpha_k) = g(\beta_k)$, и складывая последние неравенства, найдем

$$\begin{aligned} \sum_{s=k}^{n-1} \{f(\alpha_{s+1}) - f(\beta_s)\} + f(1) - f(\beta_n) &\geq 2\varepsilon\left(\frac{\lambda}{2}, 2\right) \{g(1) - g(x_0)\} = \\ &= 2\varepsilon\left(\frac{\lambda}{2}, 2\right) \left\{c(F) - c(F) + \frac{\lambda}{2}\right\} = \lambda\varepsilon\left(\frac{\lambda}{2}, 2\right). \end{aligned}$$

Этим завершено доказательство леммы.

Пусть A_n и B_n — множества, рассмотренные в предыдущей лемме, $c(A_n) \leq 1/2 - \lambda$, $\lambda > 0$. Функцию $\varphi(x)$, монотонно возрастающую на отрезке $[-1, 1]$, назовем правильной, если для всякого $\lambda > 0$ найдется $\delta > 0$ такое, что будет верно неравенство

$$\int_{B_n} d\varphi(x) \geq \delta = \delta(\lambda).$$

Теорема. *Существует правильная сингулярная функция $\varphi(x)$.*

Доказательство. Пусть $F_1 \subset F_2 \subset \dots$ — последовательность замкнутых множеств меры нуля, $F_n \subset [-1, 1]$, для которых $c(F_n) \rightarrow 1/2$. Существование таких множеств установлено в лемме 3 из (1). Положим, как и в предыдущей лемме, $f_k(x) = c(F_k, x)$. Важно заметить, что функция $f_k(x)$ постоянна на каждом интервале, дополнительном к множеству F_k . Пусть $E = \sum_{k=1}^{\infty} F_k$ и $E_1 = [-1, 1] - E$, $mE_1 = 2$. Выберем последовательность замкнутых множеств $R_1 \subset R_2 \subset \dots$, $R_n \subset E_1$, $mR_n \rightarrow 2$, и обозначим через ρ_n расстояние от множества R_n до множества F_n . Последовательность положительных чисел ρ_n монотонно стремится к нулю. Положим

$$\varphi(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\rho_k f_k(x)}{2^k}.$$

Ясно, что функция $\varphi(x)$, как сумма равномерно сходящегося ряда монотонных ($f_k(0) = 0$, $f_k(1) \leq 1/2$) функций, монотонна.

Покажем прежде всего, что функция $\varphi(x)$ правильная. Действительно, пусть $\lambda > 0$. Выберем множество F_m , $c(F_m) > 1/2 - \lambda/2$. Тогда, в силу предыдущей леммы,

$$\int_{B_n} d\varphi(x) \geq \frac{\rho_m}{2^m} \int_{B_n} df_m(x) \geq \frac{\rho_m}{2^m} \frac{\lambda}{2} \varepsilon\left(\frac{\lambda}{4}, 2\right) = \delta(\lambda) = \delta > 0.$$

Остается показать, что $\varphi(x)$ — сингулярная функция. С этой целью покажем, что производная функции $\varphi(x)$ не может быть положительной на множестве $E_2 = \sum_{k=1}^{\infty} R_k$, $mE_2 = 2$. В самом деле, если $x \in E_2$, то $x \in R_k$, $k \geq s$.

Имеем

$$\frac{\varphi(x + \rho_k) - \varphi(x)}{\rho_k} = \sum_{n=1}^k \frac{\rho_n}{2^n} \frac{f_n(x + \rho_k) - f_n(x)}{\rho_k} + \sum_{n=k+1}^{\infty} \frac{\rho_n}{2^n} \frac{f_n(x + \rho_k) - f_n(x)}{\rho_k}.$$

Так как расстояние от точки x до множества F_n , $n \leq k$, не превосходит расстояния от множества R_k до множества F_k , то $f_n(x + \rho_k) = f_n(x)$, $n \leq k$. Следовательно, равна нулю первая сумма правой части последнего равенства. Заметим теперь, что $0 \leq f_n(x) \leq f_n(1) = c(F_n) \leq c([-1, 1]) = 1/2$, а $\rho_n \leq \rho_k$, $n \geq k$. Значит,

$$\frac{\varphi(x + \rho_k) - \varphi(x)}{\rho_k} \leq \sum_{n=k+1}^{\infty} \frac{1}{2^{n+1}} = \frac{1}{2^{k+1}}; \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\varphi(x + \rho_k) - \varphi(x)}{\rho_k} = 0.$$

Итак, почти всюду $\varphi'(x) = 0$, и теорема доказана.

Отметим еще, что теорема не имеет места, если $\varphi(x)$ — функция скачков.

Московский городской педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. К о р о в к и н, Уч. зап. Калининградск. пед. инст., в. 5 (1958)

В. Г. ЛЕМЛЕЙН

ЛОКАЛЬНЫЕ ЦЕНТРО-ПРОЕКТИВНЫЕ ПРОСТРАНСТВА
ДИФФЕРЕНЦИРУЕМОГО МНОГООБРАЗИЯ И ОБЪЕКТ γ_{jk}^p ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ИНВАРИАНТНОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ
В ДРОБНО-ЛИНЕЙНОЙ ГРУППЕ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 3 VII 1959)

1. Свяжем с каждой точкой M n -мерного дифференцируемого многообразия $\{V^n\}$ центро-проективное пространство $\{P^n\}$ того же числа измерений и потребуем, чтобы преобразование локальных координатных систем

$$x^{i''} = x^{i'}(x^i)$$

в дифференцируемом многообразии $\{V^n\}$ влекло за собой центро-проективное преобразование

$$u^{i'} = \frac{\frac{\partial x^{i'}}{\partial x^i} u^i}{-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \det \left\| \frac{\partial x^{r'}}{\partial x^r} \right\|}{\partial x^i} u^i + 1} \quad (1)$$

координат (u^i) в пространстве $\{P^n\}$.

При этом, как легко убедиться путем непосредственной проверки, центро-проективное преобразование, соответствующее суперпозиции двух данных преобразований локальных координатных систем в $\{V^n\}$, совпадает с суперпозицией центро-проективных преобразований в $\{P^n\}$, соответствующих данным преобразованиям в $\{V^n\}$.

Вычисляя производную (1) при $u = 0$, получаем

$$\left. \frac{\partial u^{i'}}{\partial u^i} \right|_{u=0} = \frac{\partial x^{i'}}{\partial x^i},$$

и, следовательно, закон преобразования $(du^i)_{u=0}$ совпадает с законом преобразования dx^i , а благодаря этому появляется возможность отождествить $(du^i)_{u=0} \equiv dx^i$.

2. Докажем теперь, что производные якобиана центро-проективного преобразования, индуцируемого в $\{P^n\}$, совпадают при $u = 0$ с производными якобиана преобразования координат дифференцируемого многообразия $\{V^n\}$.

Прежде всего вычислим якобиан дробно-линейного преобразования

$$u^{r'} = \frac{a_r^{r'} u^r}{b_q u^q + 1} + C^{r'}. \quad (2)$$

Для этого воспользуемся системой

$$\frac{\partial^2 u^{p'}}{(\partial u^k)^2} = \frac{2}{(n+1)} \frac{\partial u^{p'}}{\partial u^k} \frac{\partial \ln \det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\|}{\partial u^k},$$

которая получается из приведенной системы дифференциальных уравнений дробно-линейной группы

$$\frac{\partial^2 u^{p'}}{\partial u^i \partial u^k} = \frac{1}{(n+1)} \frac{\partial u^{p'}}{\partial u^j} \frac{\partial \ln \det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\|}{\partial u^k} + \frac{1}{(n+1)} \frac{\partial u^{p'}}{\partial u^k} \frac{\partial \ln \det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\|}{\partial u^j} \quad (3)$$

при $j = k$ и которая дает

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\|}{\partial u^k} &= \frac{n+1}{2} \frac{\frac{\partial^2 u^{p'}}{(\partial u^k)^2}}{\frac{\partial u^{p'}}{\partial u^k}} = \frac{n+1}{2} \frac{-2b_k [(a_k^{p'} b_p - a_p^{p'} b_k) u^p + a_k^{p'}]}{(a_k^{p'} b_p - a_p^{p'} b_k) u^p + a_k^{p'}} = \\ &= -(n+1) \frac{b_k}{b_p u^q + 1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Отсюда

$$\ln \det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\| = \ln \frac{C}{(b_q u^q + 1)^{n+1}} \quad (C = \text{const}),$$

но

$$\det \left\| \left(\frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right)_{u=0} \right\| = \det \| a_r^{r'} \|$$

и, следовательно,

$$\det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\| = \frac{\det \| a_r^{r'} \|}{(b_q u^q + 1)^{n+1}}. \quad (5)$$

Если теперь вместо преобразования (2) рассмотреть (1), то равенство (5) даст

$$\det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\| = \frac{\det \left\| \frac{\partial x^{r'}}{\partial x^r} \right\|}{\left(-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \det \left\| \frac{\partial x^{r'}}{\partial x^r} \right\|}{\partial x^q} u^q + 1 \right)^{n+1}}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial \det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\|}{\partial u^k} \Big|_{u=0} = \frac{\partial \det \left\| \frac{\partial x^{r'}}{\partial x^r} \right\|}{\partial x^k}.$$

3. Предположив в (2) (u^r) декартовыми координатами и вычисляя компоненты $(\Gamma_{jk}^p = \Gamma_{kj}^p)$, определяющие параллельное перенесение в аффинном пространстве, в дробно-линейных координатах (u^r) будем иметь:

$$\Gamma_{jk}^p = \frac{\partial x^p}{\partial x^{p'}} \frac{\partial^2 x^{p'}}{\partial x^j \partial x^k}$$

или, учитывая (3),

$$\Gamma_{jk}^p = \delta_j^p \frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\|}{\partial u^k} + \delta_k^p \frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \det \left\| \frac{\partial u^{r'}}{\partial u^r} \right\|}{\partial u^j},$$

и, наконец, в силу (4),

$$\Gamma_{jk}^p = -\frac{1}{b_q u^q + 1} (\delta_j^p b_k + \delta_k^p b_j). \quad (6)$$

4. Если на многообразии $\{V^n\}$ задан относительный скаляр $a = a(x^r)$ веса единица, то по нему можно построить объект

$$\gamma_{jk}^p = \frac{1}{(n+1)} \delta_j^p \frac{\partial \ln a}{\partial x^k} + \frac{1}{(n+1)} \delta_k^p \frac{\partial \ln a}{\partial x^j},$$

определяющий инвариантное дифференцирование в дробно-линейной группе (1) .

Покажем, что для каждой точки M дифференцируемого многообразия $\{V^n\}$ всегда можно подобрать такое центрально-проективное преобразование координат

$$x^{r'} = \frac{a_r' x^r}{b_q x^q + 1},$$

при котором $\gamma_{j'k'}^{p'}(M) \equiv 0$.

Действительно, по скаляру $a = a(x^i)$ можно построить величину

$$A = \frac{a}{\left(-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^q} u^q + 1\right)^{n+1}}, \quad (7)$$

которая при преобразовании (1) изменяется по закону относительно скаляра веса единица и которая удовлетворяет условиям

$$A|_{u=0} = a, \quad \frac{\partial A}{\partial u^k} \Big|_{u=0} = \frac{\partial a}{\partial x^k}.$$

Величины (7) дают возможность построить в локальном центрально-проективном пространстве $\{P^n\}$ связность (6) в виде

$$\Gamma_{jk}^p = -\frac{1}{-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^q} u^q + 1} \left[\delta_j^p \left(-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^k} \right) + \delta_k^p \left(-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^j} \right) \right],$$

причем $\Gamma_{jk}^p|_{u=0} = \gamma_{jk}^p(M)$.

Если теперь сделать преобразование

$$x^{r'} = \frac{x^r}{-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln a}{\partial x^q} \Big|_M x^q + 1},$$

то $\gamma_{j'k'}^{p'}(M) = 0$, так как компоненты объектов Γ_{jk}^p и γ_{jk}^p при дробно-линейных преобразованиях изменяются по одному и тому же закону.

Таким образом, на $\{V^n\}$ всегда можно путем дробно-линейного преобразования найти такую систему координат, что в данной точке инвариантное дифференцирование в дробно-линейной группе совпадает с обычным дифференцированием.

Заметим в заключение, что γ_{jk}^p при преобразованиях координат с постоянным якобианом изменяются по тензорному закону, и, следовательно, инвариантное дифференцирование в дробно-линейной группе совпадает в данной точке M с обычным дифференцированием не только в найденной выше системе координат, но и в любой другой, полученной из нее путем преобразования с постоянным якобианом.

Московский городской педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступило
26 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Г. Лемлейн, ДАН, 128, № 4 (1959).

В. Г. МАЗЬЯ

О РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 3 VII 1959)

1°. Пусть в ограниченной замкнутой области Ω n -мерного евклидова пространства с дважды кусочно непрерывно дифференцируемой границей Γ дано эллиптическое уравнение

$$\mathfrak{M}u \equiv \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(a_{ij}(x) \frac{\partial u}{\partial x_j} \right) + \sum_{i=1}^n b_i(x) \frac{\partial u}{\partial x_i} + c(x)u = f(x). \quad (1)$$

Мы предполагаем, что функции $a_{ij}, b_i \in C^{(1)}(\Omega)$, $c \in C^{(0)}(\Omega)$ и что форма $\sum_{i,j=1}^n a_{ij} \alpha_i \alpha_j$ удовлетворяет неравенству

$$\sum_{i,j=1}^n a_{ij} \alpha_i \alpha_j \geq \mu^2 \sum_{i=1}^n \alpha_i^2, \quad \mu^2 = \text{const} > 0. \quad (2)$$

Обобщенным решением задачи Дирихле в $W_{p,0}^{(2)}$ назовем функцию $u(x) \in \overset{0}{W}_p^{(1)}(\Omega) \cap W_p^{(2)}(\Omega)$ ($1 \leq p \leq \infty$), которая удовлетворяет почти всюду уравнению (1). В дальнейшем через λ^2 будем обозначать первое собственное число оператора

$$\mathfrak{M}u \equiv - \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(a_{ij}(x) \frac{\partial u}{\partial x_j} \right),$$

определенного в классе $\overset{0}{W}_2^{(2)}(\Omega)$.

Теорема 1. Если в области Ω при некотором $\alpha \in [0, 1]$ справедливо неравенство

$$4\alpha(1-\alpha)\lambda^2 - c(x) + \alpha \sum_{i=1}^n \frac{\partial b_i(x)}{\partial x_i} \geq \kappa^2 = \text{const} > 0 \quad (3)$$

и функция $f(x) \in L_{1/\alpha}(\Omega)$, то решение $u(x)$ задачи Дирихле в $W_{1/\alpha,0}^{(2)}$ удовлетворяет неравенству

$$\|u\|_{L_{1/\alpha}(\Omega)} \leq \frac{1}{\kappa^2} \|f\|_{L_{1/\alpha}(\Omega)}. \quad (4)$$

Если $\alpha = 0$ или $\alpha = 1$ и $\kappa^2 = 0$, то оценка (4) остается справедливой, но с другой константой.

Из оценки (4) и неравенства А. И. Кошелева (1)

$$\|u\|_{W_p^{(2)}(\Omega)} \leq C (\|\mathfrak{M}u\|_{L_p(\Omega)} + \|u\|_{L(\Omega)}) \quad (1 < p < \infty)$$

непосредственно следует.

Теорема 2. Если в области Ω при некотором $\alpha \in [0, 1]$ справедливо неравенство (3) (при $\alpha = 0$ или $\alpha = 1$ допускается также, что $\kappa = 0$), то для решения задачи Дирихле $u(x) \in W_{p,0}^{(2)}(\Omega)$ ($1 < p < \infty$) справедлива априорная оценка

$$\|u\|_{W_p^{(2)}(\Omega)} \leq C \|f\|_{L_p(\Omega)}. \quad (5)$$

Замечание. Из оценки (5), как известно, следует существование и единственность решения задачи Дирихле в $W_{p,0}^{(2)}$. При $\alpha = 1/2$ теорема 2 усиливает достаточный признак единственности, доказанный Пикаром ⁽²⁾:

$$c(x) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial b_i(x)}{\partial x_i} \leq 0. \quad (6)$$

Известные условия существования и единственности регулярного решения: $c(x) \leq 0$ (Параф ⁽³⁾), $c(x) - \sum \frac{\partial b_i(x)}{\partial x_i} \leq 0$ (Лихтенштейн ⁽⁴⁾) — являются предельными случаями признака (3).

Заметим, что если Ω — выпуклая n -мерная область и функция $u(x) \in W_{p,0}^{(2)}(\Omega)$ ($p \geq 2$), то имеют место оценки:

$$\left\{ \int_{\Omega} |u_{x_v}|^{p-2} (\text{grad } u_{x_v})^2 dx \right\}^{1/p} \leq \left(\frac{p}{2\lambda} \right)^{1-2/p} \|\Delta u\|_{L_p(\Omega)}, \quad \|u_{x_v}\|_{L_p(\Omega)} \leq \frac{p}{2\lambda} \|\Delta u\|_{L_p(\Omega)}, \quad (7)$$

где Δ — оператор Лапласа.

2°. Рассмотрим нелинейное уравнение

$$\mathfrak{M}u = \varphi(x; u, u_{x_v}). \quad (8)$$

Изучению задачи Дирихле для уравнений типа (8) посвящены многочисленные работы *. В ⁽⁵⁾ В. В. Немыцкий рассматривал уравнение

$$\Delta u = \varphi(x_1, x_2, u, u_{x_1}, u_{x_2}) \quad (9)$$

в случае достаточно малой области. Ниже формулируются новые теоремы существования и единственности.

Определение решения в $W_{p,0}^{(2)}$ задачи Дирихле для уравнения (8) сохраняется.

Теорема 3. Пусть функция $\varphi(x; u, u_v)$ в $(2n+1)$ -мерной области $x \in \Omega$, $-\infty < u, u_1, \dots, u_n < \infty$ непрерывна и удовлетворяет условию

$$\varphi(x; u, u_v) - \varphi(x; v, v_v) \leq M_0(u - v) + \sum_{v=1}^n M_v |u_v - v_v| \quad \text{при } u \geq v, \quad (10)$$

где $M_v = \text{const}$ ($v = 0, 1, \dots, n$).

Тогда:

- 1) если $M_0 \leq 0$, то задача Дирихле для уравнения (8) имеет не более одного решения в $W_{p,0}^{(2)}$ при достаточно большом p ;
- 2) если $M_0 \geq 0$ и

$$\lambda > M_0^{1/2} + \frac{1}{2\mu} \left(\sum_{v=1}^n M_v^2 \right)^{1/2}, \quad (11)$$

* Список литературы по этому вопросу можно найти в ^{(5), (6)}.

где λ^2 — наименьшее собственное число оператора \mathfrak{M} и μ — положительная постоянная неравенства (2), то задача Дирихле для уравнения (8) имеет не более одного решения в $W_{p,0}^{(2)}$ ($p > 1$).

Замечание 1. Неравенство (11) нельзя улучшить присоединением знака равенства, так как, например, задача

$$\mathfrak{M}u = \lambda^2 u, \quad u|_{\Gamma} = 0$$

имеет бесконечно много решений. Следовательно, коэффициент 1 при $M_0^{1/2}$ является точным. Однако неизвестно, можно ли ослабить условие (11).

Следующий пример показывает, что коэффициент при $\frac{1}{\mu} \left(\sum_{v=1}^n M_v^2 \right)^{1/2}$ не может быть меньше чем $\frac{1}{4\pi}$.

Пример. Задача Дирихле для уравнения

$$\Delta u - 2\pi^2 \varepsilon \sum_{v=1}^n x_v u_{x_v} + \pi^2 \left(\pi^2 \varepsilon^2 \sum_{v=1}^n x_v^2 + n - n\varepsilon \right) u = 0,$$

если Γ — поверхность n -мерного куба $0 \leq x_v \leq 1$, имеет нетривиальное решение

$$u(x) = \exp \left[\frac{\pi^2 \varepsilon}{2} \sum_{v=1}^n x_v^2 \right] \sin \pi x_1 \dots \sin \pi x_n,$$

но при малом ε найдется такое достаточно малое $\delta > 0$, что выполняется неравенство

$$\lambda > M_0^{1/2} + \frac{1}{(4\pi + \delta)} \frac{1}{\mu} \left(\sum_{v=1}^n M_v^2 \right)^{1/2}.$$

Замечание 2. Различные способы оценки λ^2 снизу позволяют легко вывести из неравенства (11) теоремы единственности решения задачи Дирихле для областей, «малых» в различных смыслах.

В частности, для уравнения (9) достаточным признаком единственности является неравенство

$$S^{1/2} < \frac{4,804\pi^{1/2}}{2M_0^{1/2} + (M_1^2 + M_2^2)^{1/2}},$$

где S — площадь области Ω . Это следует из минимального свойства первого собственного числа круговой мембраны (7).

3°. При более жестких предположениях можно доказать теорему существования для уравнения (8).

Теорема 4. Пусть функция $\varphi(x; u, u_v)$ задана, непрерывна и удовлетворяет условию Липшица

$$|\varphi(x, u, u_v) - \varphi(x, v, v_v)| \leq M_0 |u - v| + \sum_{v=1}^n M_v |u_v - v_v|,$$

где M_0, M_1, \dots, M_n — неотрицательные постоянные, в области $x \in \Omega$, $-\infty < u, u_v < \infty$ и справедливо неравенство

$$\frac{M_0}{\lambda^2} + \frac{\left(\sum_{v=1}^n M_v^2 \right)^{1/2}}{\lambda} < 1.$$

Тогда решение задачи Дирихле в $W_{2,0}^{(2)}$ для уравнения (8) существует.

Для уравнения

$$-\Delta u = \varphi(x; u, u_{x_\nu}; u_{x_\eta x_\mu}) \quad (\nu, \mu, \eta = 1, \dots, n) \quad (12)$$

имеет место следующая

Теорема 5. Пусть Ω — выпуклая область, функция $\varphi(x; u, u_\nu; u_{\eta\mu})$ непрерывна и удовлетворяет условию Липшица:

$$\begin{aligned} & |\varphi(x; u, u_\nu; u_{\eta\mu}) - \varphi(x; v, v_\nu; v_{\eta\mu})| \leq \\ & \leq M_0 |u - v| + \sum_{\nu=1}^n M_\nu |u_\nu - v_\nu| + \sum_{\eta, \mu=1}^n M_{\eta\mu} |u_{\eta\mu} - v_{\eta\mu}|, \end{aligned}$$

где $M_0, M_\nu, M_{\eta\mu}$ — неотрицательные постоянные, в области $x \in \Omega$, $-\infty < u, u_\nu, u_{\eta\mu} < \infty$ и справедливо неравенство

$$\frac{M_0}{\lambda^2} + \frac{\left(\sum_{\nu=1}^n M_\nu^2\right)^{1/2}}{\lambda} + \left(\sum_{\eta, \mu=1}^n M_{\eta\mu}^2\right)^{1/2} < 1.$$

Тогда решение задачи Дирихле в $W_{2,0}^{(2)}$ для уравнения (12) существует и единственно.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
9 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. К о ш е л е в, Усп. матем. наук, **13**, в. 4 (82) (1958). ² E. P i c a r d, Traité d'Analyse, **2**, 1905, p. 23—24. ³ A. P a r a f, Ann. Fac. Sci. Toulouse, **6**, 49 (1892). ⁴ L. L i c h t e n s t e i n, Encykl. math. Wiss., **2**, Teil 3, H. 8, 1924. ⁵ В. В. Н е м ы ц к и й, Матем. сборн., **1**, 4 (1936). ⁶ К. М и р а н д а, Уравнения с частными производными эллиптического типа, 1957. ⁷ G. F a b e r, Sitzungsber. math.-phys. Kl. Bayer. Akad. Wiss. München, H. II (1923).

А. Л. ОНИЩИК

О ВКЛЮЧЕНИЯХ МЕЖДУ ТРАНЗИТИВНЫМИ КОМПАКТНЫМИ ГРУППАМИ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 3 VII 1959)

Пусть \mathfrak{G} — связная компактная группа Ли, транзитивно и эффективно действующая на многообразии X . Задача, которая решается в настоящей работе, состоит в том, чтобы найти все подгруппы \mathfrak{G} , транзитивно действующие на X . В работе ⁽¹⁾ эта задача была решена в том частном случае, когда группа \mathfrak{G} проста, а ее стационарная подгруппа является R -подгруппой.

Пусть \mathfrak{G} — некоторая группа; \mathfrak{G}' и \mathfrak{G}'' — ее подгруппы. Мы будем говорить, что тройка $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$ является разложением, если каждый элемент $g \in \mathfrak{G}$ представим в виде $g = g' \cdot g''$, где $g' \in \mathfrak{G}'$, $g'' \in \mathfrak{G}''$. Тройка $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$ является разложением тогда и только тогда, когда подгруппа \mathfrak{G}' транзитивна на множестве $\mathfrak{G}/\mathfrak{G}''$ и при этом подгруппа \mathfrak{G}'' транзитивна на множестве $\mathfrak{G}/\mathfrak{G}'$. Пусть G — некоторая алгебра Ли, G' и G'' — ее подалгебры. Мы говорим, что тройка (G, G', G'') является разложением, если $G = G' + G''$.

Лемма. Пусть \mathfrak{G} — связная компактная группа Ли; \mathfrak{G}' и \mathfrak{G}'' — ее аналитические (не обязательно замкнутые) подгруппы; G — алгебра Ли группы \mathfrak{G} ; G' и G'' — ее подалгебры, отвечающие подгруппам \mathfrak{G}' , \mathfrak{G}'' . Тогда тройка $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$ является разложением тогда и только тогда, когда является разложением тройка (G, G', G'') .

Следствие. Если (G, G', G'') — разложение компактной алгебры Ли и если \tilde{G}', \tilde{G}'' — подалгебры алгебры G , сопряженные подалгебрам G', G'' соответственно, то $(G, \tilde{G}', \tilde{G}'')$ — также разложение.

Перейдем теперь к основным результатам работы. Из леммы видно, что их удобнее формулировать в терминах алгебр Ли.

Теорема 1. *Все разложения (G, G', G'') , где G — простая компактная алгебра Ли, а $G', G'' \neq G$, перечислены в табл. 1 (подалгебры G' и G'' указаны с точностью до сопряженности и из каждой двух троек (G, G', G'') , (G, G'', G') приведена только одна).*

В табл. 1 через i' и i'' обозначены вложения $G' \rightarrow G$ и $G'' \rightarrow G$, а в соответствующих столбцах указаны линейные представления алгебр G' и G'' , реализующие эти вложения. Если алгебра G'' непроста, то указано линейное представление ее простого идеала, имеющего наибольший ранг. При этом через φ_i обозначается неприводимое представление алгебры, старший вес λ которого удовлетворяет условию $\frac{2(\lambda, \alpha_i)}{(\alpha_i, \alpha_i)} = \delta_{ij}$, где $\alpha_1, \dots, \alpha_l$ — простые корни алгебры, занумерованные в каноническом порядке (см. ⁽²⁾, добавление), а через N — нулевое представление. В последнем столбце таблицы приведены подалгебры $U = G' \cap G''$. Через T обозначается одномерная алгебра Ли.

Для изучения разложений произвольных компактных алгебр Ли удобно ввести следующее понятие. Компактная алгебра Ли называется

сильно полупростой, если она не содержит идеалов ранга 1. Произвольная компактная алгебра G однозначно представима в виде $G = G_0 \oplus R$, где G_0 сильно полупроста, а все простые идеалы алгебры R имеют ранг 1. Идеал G_0 называется максимальной сильно полупростой подалгеброй алгебры G . Если U — подалгебра алгебры G и U_0 — ее максимальная сильно полупростая подалгебра, то $U_0 \subseteq G_0$. Оказывается, что имеет место следующая

Теорема 2. Пусть G', G'' — подалгебры компактной алгебры Ли G ; G'_0, G''_0, G_0 — максимальные сильно полупростые подалгебры алгебр G', G'', G соответственно; $G = G_0 \oplus R$; G'_R, G''_R — проекции алгебр G', G'' на R параллельно G_0 . Для того чтобы тройка (G, G', G'') была разложением, необходимо и достаточно, чтобы были разложениями тройки (G_0, G'_0, G''_0) и (R, G'_R, G''_R) .

Эта теорема сводит изучение произвольных разложений к изучению разложений (G, G', G'') , где G, G', G'' — сильно полупростые подалгебры. Такие разложения будут называться сильно полупростыми.

Разложение (G, G', G'') называется эффективным, если ни G' , ни G'' не содержат нулевых идеалов алгебры G . Изучение произвольных разложений можно свести к изучению эффективных разложений. Если

Таблица 1

G	G'	i'	G''	i''	U
A_{2n-1} ($n > 1$)	C_n	φ_1	A_{2n-2}	$\varphi_1 + N$	C_{n-1}
			$A_{2n-2} \oplus T$		$C_{n-1} \oplus T$
B_3	G_2	φ_2	B_2	$\varphi_1 + 2N$	A_1
			$B_2 \oplus T$		$A_1 \oplus T$
			D_3	$\varphi_1 + N$	A_2
D_{n+1} ($n > 2$)	B_n	$\varphi_1 + N$	A_n	$\varphi_1 + \varphi_n$	A_{n-1}
			$A_n \oplus T$		$A_{n-1} \oplus T$
D_{2n} ($n > 1$)	B_{2n-1}	$\varphi_1 + N$	C_n	$\varphi_1 + \varphi_1$	C_{n-1}
			$C_n \oplus T$		$C_{n-1} \oplus T$
			$C_n \oplus A_1$		$C_{n-1} \oplus A_1$
D_8	B_7	$\varphi_1 + N$	B_4	φ_4	B_3
D_4	B_3	φ_3	B_2	$\varphi_1 + 3N$	A_1
			$B_2 \oplus T$		$A_1 \oplus T$
			$B_2 \oplus A_1$		$A_1 \oplus A_1$
			D_3	$\varphi_1 + 2N$	A_2
			$D_3 \oplus T$		$A_2 \oplus T$
			B_3	$\varphi_1 + N$	G_2

G_i, G'_i, G''_i ($i=1,2$) — два разложения, то тройка $(G_1 \oplus G_2, G'_1 \oplus G'_2, G''_1 \oplus G''_2)$ также является разложением, которое называется суммой исходных разложений. Разложение называется приводимым, если оно является суммой двух разложений ненулевых алгебр Ли, и неприводимым в противном случае. Очевидно, всякое разложение представимо в виде суммы нескольких неприводимых разложений. Поэтому естественно ограничиться изучением неприводимых разложений. Мы дадим описание всех неприводимых эффективных сильно полупростых разложений.

Пусть (G, G', G'') — некоторое разложение. Свяжем с этим разложением целую последовательность новых разложений. Пусть G'_i ($1 \leq i \leq k$) и G''_j ($1 \leq j \leq l$) — такие подалгебры алгебры G , что $G' \subset G'_k \subset G'_{k-1} \subset \dots \subset G'_1 \subset G'_0 = G$, $G'' \subset G''_l \subset G''_{l-1} \subset \dots \subset G''_1 \subset G''_0 = G$. Обозначим $\varphi'_i: G'_i \rightarrow G'_{i-1}$, $\varphi''_j: G''_j \rightarrow G''_{j-1}$ вложения. Рассмотрим: подалгебру $A'_{2i} \subset G'_{2i-1} \oplus G'_{2i}$ ($1 \leq i \leq \left[\frac{k}{2}\right]$), состоящую из всех элементов вида $\varphi'_{2i} x \oplus x$ ($x \in G'_{2i}$); подалгебру $A'_{2i+1} \subset G'_{2i} \oplus G'_{2i+1}$ ($0 \leq i \leq \left[\frac{l-1}{2}\right]$), состоящую из всех элементов вида $\varphi'_{2i+1} x \oplus x$ ($x \in G'_{2i+1}$); подалгебру $B'_{2i+1} \subset G'_{2i} \oplus G'_{2i+1}$ ($0 \leq i \leq \left[\frac{k-1}{2}\right]$), состоящую из всех элементов вида $\varphi'_{2i+1} x \oplus x$ ($x \in G'_{2i+1}$), и подалгебру $B'_{2i} \subset G'_{2i-1} \oplus G'_{2i}$ ($1 \leq i \leq \left[\frac{l}{2}\right]$), состоящую из всех элементов вида $\varphi'_{2i} x \oplus x$ ($x \in G'_{2i}$). Подалгебру $G' \subset G'_k$ обозначим через A'_k , если k нечетно, и через B'_k , если k четно, а подалгебру $G'' \subset G''_l$ — через A''_l , если l четно, и через B''_l , если l нечетно. Положим $H = \sum_{i=1}^k G'_i \oplus G \oplus \sum_{j=1}^l G''_j$, $A = \sum_i A'_i \oplus \sum_j A''_j$, $B = \sum_i B'_i \oplus \sum_j B''_j$. Алгебры A и B естественным образом вложены в H . Оказывается, что $H = A + B$ и $A \cap B \cong G' \cap G''$. Если алгебры G, G', G'', G'_i и G''_j просты, то (H, A, B) является неприводимым эффективным сильно полупростым разложением. Все разложения такого вида легко перечислить с помощью теоремы 1.

Теорема 3. Если (H, H', H'') — неприводимое эффективное сильно полупростое разложение, то либо оно, либо разложение (H, H'', H') является разложением описанного выше вида.

В основе доказательства этих теорем лежат некоторые топологические свойства разложений компактных групп Ли. Остановимся на этих свойствах. Мы будем обозначать через $H(X)$ алгебру когомологий многообразия X с вещественными коэффициентами, через $P(X, t)$ — многочлен Пуанкаре многообразия X . Если $f: X \rightarrow Y$ — непрерывное отображение, то через $f^*: H(Y) \rightarrow H(X)$ обозначается гомоморфизм, индуцированный отображением f .

Пусть \mathfrak{G} — связная компактная группа Ли; \mathfrak{G}' и \mathfrak{G}'' — ее связные замкнутые подгруппы, \mathfrak{U}_0 — связная компонента единицы в группе $\mathfrak{U} = \mathfrak{G}' \cap \mathfrak{G}''$. Обозначим через i' и i'' вложения групп \mathfrak{G}' и \mathfrak{G}'' в \mathfrak{G} , через j' и j'' — вложения группы \mathfrak{U}_0 в \mathfrak{G}' и \mathfrak{G}'' . Пусть P, P', P'', Q — пространства примитивных элементов алгебр $H(\mathfrak{G}), H(\mathfrak{G}'), H(\mathfrak{G}''), H(\mathfrak{U}_0)$ соответственно. Определим гомоморфизмы $\alpha: P \rightarrow P' \oplus P''$ и $\beta: P' \oplus P'' \rightarrow Q$ формулами:

$$\alpha(x) = i'^* x \oplus (-i''^* x); \quad \beta(x \oplus y) = j'^* x \oplus j''^* y.$$

Теорема 4. Тройка $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$ является разложением тогда и только тогда, когда последовательность

$$0 \rightarrow P \xrightarrow{\alpha} P' \oplus P'' \xrightarrow{\beta} Q \rightarrow 0$$

является точной.

Следствие. Тройка $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$ является разложением тогда и только тогда, когда $P(\mathfrak{G}, t) \cdot P(\mathfrak{U}_0, t) = P(\mathfrak{G}', t) \cdot P(\mathfrak{G}'', t)$.

Это следствие (которое достаточно для доказательства теорем 1, 2 и 3) можно вывести также из следующей теоремы, доказательство которой опирается на результаты работ ^(3, 4):

Теорема 5. Пусть \mathfrak{G} — связная компактная группа Ли, \mathfrak{U} — ее замкнутая подгруппа, \mathfrak{U}_0 — связная компонента единицы в группе \mathfrak{U} . Тогда рациональная дробь $\frac{P(\mathfrak{G}, t)}{P(\mathfrak{U}_0, t)}$ является топологическим инвариантом многообразия $X = \mathfrak{U}/\mathfrak{G}$. Точнее, если r_k — ранг гомотопической группы $\pi_k(X)$ *, то

$$\frac{P(\mathfrak{G}, t)}{P(\mathfrak{U}_0, t)} = \prod_{k=1}^{\infty} (1 + t^{2k-1})^{r_{2k-1} - r_{2k}}.$$

В том частном случае, когда \mathfrak{U} — связная подгруппа максимального ранга в \mathfrak{G} , инвариантность дроби $\frac{P(\mathfrak{G}, t)}{P(\mathfrak{U}, t)}$ следует из формулы Хирша; этот факт был использован в работе ⁽¹⁾.

В заключении наметим доказательство теоремы 1. Прежде всего, достаточно рассмотреть случай, когда G' и G'' полупросты. Пусть \mathfrak{G} — связная компактная группа Ли, отвечающая алгебре G ; \mathfrak{G}' и \mathfrak{G}'' — ее связные подгруппы, отвечающие подалгебрам G' и G'' . Тогда \mathfrak{G}' и \mathfrak{G}'' замкнуты в \mathfrak{G} и тройка $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$ является разложением. Из теоремы 4 и леммы 2 в) работы ⁽¹⁾ следует, что пара $G' \subset G$ (или $G'' \subset G$) содержится среди следующих пар: $C_n \subset A_{2n-1}$, $G_2 \subset B_3$, $B_n \subset D_{n+1}$, $G_2 \subset D_4$, $F_4 \subset E_6$. Отыскание подходящих подгрупп \mathfrak{G}'' производится опять с помощью теоремы 4; при этом оказывается, что случаи $G_2 \subset D_4$, $F_4 \subset E_6$ не реализуются.

Автор пользуется случаем выразить свою благодарность Е. Б. Дынкину, руководившему его работой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Онищук, ДАН, 124, № 3, 520 (1959). ² Е. Б. Дынкин, Тр. Моск. матем. общ., 1, 39 (1952). ³ А. Л. Онищук, Матем. сборн., 44, № 1, 3 (1958). ⁴ Н. Cartan, J. P. Serre, C. R., 234, 393 (1952).

* Если группа $\pi_1(X)$ не абелева, то под ее рангом мы подразумеваем ранг ее фактор-группы по коммутанту.

А. И. ПОВОЛОЦКИЙ

ИНДЕКСЫ ОСОБЫХ ТОЧЕК ПСЕВДОАНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 6 VII 1959)

В монографии М. Морса ⁽¹⁾, посвященной топологическим методам теории функций комплексного переменного, проводится исследование псевдоаналитических функций с конечным числом особых точек в некоторой области. При этом в качестве допустимых особенностей рассматриваются лишь следующие: 1) логарифмические полюсы (для псевдогармонических функций); 2) полюсы (для псевдоаналитических функций). Результаты ⁽¹⁾ были обобщены в различных направлениях в работе Ф. Д. Гахова и Ю. М. Крикунова ⁽²⁾. Наиболее серьезные обобщения касаются вопроса о допустимых особенностях: исследуются случаи одновременного наличия логарифмических и полярных особенностей, причем наибольшую трудность представляет случай, когда эти особенности встречаются в совпадающих точках.

В ^(1, 2) для каждой особой точки $z = a$ вычисляется характеризующее ее целое число $I(a)$, так называемый привзнос вектор-индекса от этой точки.

Используя понятие вращения ⁽³⁾ векторного поля (эквивалентное понятию степени отображения), можно, как нам кажется, более просто и единообразно вычислять привзносы вектор-индексов от различных особых точек. В частности, легко поддается исследованию случай особенности более сложный, чем исследованный в ⁽²⁾.

Ниже используются результаты и терминология работ ^(1, 2).

1. Пусть L — жорданова кривая, параметризованная при помощи некоторого параметра t ($t_1 \leq t \leq t_2$). Пусть на L задано непрерывное векторное поле Φ , т. е. в каждой точке t задан вектор $\mathbf{r}(t) \neq 0$, $\mathbf{r}(t_1) = \mathbf{r}(t_2)$, составляющие $P(t)$ и $Q(t)$ которого непрерывно зависят от t . При изменении t от t_1 до t_2 вектор $\mathbf{r}(t)$ совершает поворот на угол $2\pi\gamma$, кратный 2π . Целое число γ называется вращением векторного поля Φ .

Если функции P и Q непрерывно дифференцируемы, то вращение γ , как легко видеть, вычисляется так:

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \oint_L d \left(\arctg \frac{Q}{P} \right) = \frac{1}{2\pi} \int_{t_1}^{t_2} \frac{PQ' - QP'}{P^2 + Q^2} dt. \quad (1)$$

Если кривая L регулярна, то на ней определено непрерывное поле ортов нормалей (внутренних или внешних), вращение которого при положительном обходе кривой равно 1.

Пусть каждый вектор $\mathbf{r}(t)$ поля Φ является суммой двух векторов $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_1(t) + \mathbf{r}_2(t)$, причем $|\mathbf{r}_2(t)| < |\mathbf{r}_1(t)|$ ($t_1 \leq t \leq t_2$). В этом случае поле Φ_1 , образованное векторами $\mathbf{r}_1(t)$, называется главной частью поля Φ . Имеет место следующая теорема (Руше): вращение поля Φ равно вращению его главной части Φ_1 (см., например, ⁽⁴⁾).

2. Изучение локального поведения псевдоаналитической функции проводится по соответствующей аналитической функции.

Пусть в окрестности G точки $z = a$ непостоянная функция $f(z)$ аналитична всюду, кроме, быть может, самой точки $z = a$. Пусть поле Ψ

градиентов $\mathbf{r}\{P = \partial U/\partial x; Q = \partial U/\partial y\}$ гармонической функции $U(x, y) = \operatorname{Re} f(z)$ в точках $G \setminus a$ не имеет нулевых векторов. Индексом $\gamma(a)$ точки $z = a$ назовем вращение поля Ψ на любой жордановой кривой L , лежащей в G и окружающей точку $z = a$.

Как показал М. Морс ⁽¹⁾, теорема 17.1), если кривая L регулярна, то каждая непрерывная ветвь угла, образованного внутренней нормалью с градиентом \mathbf{r} функции $U(x, y)$, при положительном обходе L изменяется на $2\pi I(a)$. Отсюда видно, что привзнос вектор-индекса $I(a)$ равен разности вращений на L поля Ψ градиентов и поля нормалей, т. е.

$$I(a) = \gamma(a) - 1. \quad (2)$$

Следовательно, вычисление привзносов вектор-индекса от особых точек сводится к вычислению индексов этих точек.

3. Рассмотрим вычисление индексов различных особых точек.

Теорема 1. *Индексы и привзносы вектор-индексов особых точек функции $f(z)$ имеют следующие величины:*

1) для прообраза точки ветвления кратности $m - 1$

$$\gamma(a) = -(m - 1), \quad I(a) = -m; \quad (3)$$

2) для полюса порядка m

$$\gamma(a) = m + 1, \quad I(a) = m; \quad (4)$$

3) для логарифмической точки разветвления

$$\gamma(a) = 1, \quad I(a) = 0. \quad (5)$$

Докажем, например, (3). Пусть точка $z = a$ для $f(z)$ является прообразом точки ветвления кратности $m - 1$ ($m > 1$), т. е. в G имеет место представление

$$f(z) - f(a) = (z - a)^m F(z) \quad (F(a) \neq 0),$$

где $F(z)$ — аналитическая в a функция. Тогда $U(x, y)$ в a имеет седловую точку кратности $m - 1$. При помощи конформного отображения (как это сделано в ⁽¹⁾, стр. 18) индекс такой точки можно вычислить как индекс седловой точки функции

$$V(x, y) = \operatorname{Re}(z - a)^m = \rho^m \cos m\varphi,$$

где ρ и φ — полярные координаты в окрестности $z = a$.

Составляющие градиентов этой функции в полярных координатах выражаются так:

$$P = \frac{\partial V}{\partial x} = m\rho^{m-1} \cos(m-1)\varphi, \quad Q = \frac{\partial V}{\partial y} = -m\rho^{m-1} \sin(m-1)\varphi. \quad (6)$$

Индекс точки $z = a$ вычисляется по формуле (1) как вращение поля (6) на окружности $\rho = \text{const}$, причем роль параметра t играет φ ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$). В результате получаем (3).

Аналогично находятся (4) и (5).

Теорема 2. *Пусть в точке $z = a$ совпадают полюс порядка n и логарифмическая точка разветвления, т. е. в G функция $f(z)$ представима в виде*

$$f(z) = \frac{1}{(z-a)^n} + A \ln(z-a) + F(z), \quad (7)$$

где A — действительное число, а $F(z)$ — функция, аналитическая в точке $z = a$.

Тогда индекс и привзнос вектор-индекса равны

$$\gamma(a) = n + 1, \quad I(a) = n. \quad (8)$$

Заметим, что в ⁽²⁾ рассмотрен лишь случай $n = 1$. При условии (7) теоремы получаем

$$U(x, y) = \operatorname{Re} f(z) = \rho^{-n} \cos n\varphi + A \ln \rho + U_1(x, y),$$

где $U_1(x, y) = \operatorname{Re} F(z)$ — гармоническая в G функция.

Составляющие поля градиентов имеют вид

$$P = -\eta \rho^{-n-1} \cos(n+1)\varphi + A \rho^{-1} \cos \varphi + \frac{\partial U_1}{\partial x},$$

$$Q = -\eta \rho^{-n-1} \sin(n+1)\varphi + A \rho^{-1} \sin \varphi + \frac{\partial U_1}{\partial y}.$$

Так как $\partial U_1 / \partial x$ и $\partial U_1 / \partial y$ ограничены в G , то, как легко видеть, главной частью этого поля при достаточно малых ρ является поле с составляющими

$$P_1 = -\eta \rho^{-n-1} \cos(n+1)\varphi, \quad Q_1 = -\eta \rho^{-n-1} \sin(n+1)\varphi.$$

Следовательно, вычисленные по этой главной части индекс и привнос вектор-индекса равны (8).

4. Знание привносов вектор-индекса (3), (4), (5) и (8) от различных особых точек функции $f(z)$ позволяет доказать следующую теорему, обобщающую соотношения (4.1) и (4.17) из ⁽²⁾.

Теорема 3. Пусть $f(z)$ — функция, псевдоаналитическая в ν -связной области D , а I — вектор-индекс функции $\operatorname{Re} F(z)$ относительно границы области D .

Тогда

$$k + \sum_{j=1}^l (m_j + 1) + \sum_{j=1}^s (n_j + 1) - \mu = 2 - \nu + I, \quad (9)$$

где k — число логарифмических точек разветвления $f(z)$ в D ; l — число полюсов; m_j — порядки этих полюсов; s — число точек, в окрестности которых $f(z)$ представима в виде (7); n_j — порядки полюсов в таких точках; μ — число прообразов точек ветвления (с учетом их кратностей).

Соотношение (9) короче записывается так:

$$\sum \gamma(a_j) = 2 - \nu + I, \quad (10)$$

где a_j — особые точки $f(z)$ в D , указанные в теореме 3, а $\gamma(a_j)$ — их индексы.

Способы подсчета граничного вектор-индекса I по граничным значениям $f(z)$ указаны в ^(1,2). Так, в ⁽¹⁾ вычисление I сводится к вычислению двух топологических характеристик f -образов границы D : углового порядка p и порядка q кривой относительно начала координат (⁽¹⁾, теорема 19.1). Вопросу о связи величин p и q посвящена заметка ⁽⁵⁾.

5. Приведенные выше утверждения могут быть обобщены на случай бесконечной области, а также на многолистные области определения функции (как это сделано в ⁽²⁾).

Ленинградская лесотехническая академия
им. С. М. Кирова

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Морс, Топологические методы теории функций комплексного переменного, ИЛ, 1951. ² Ф. Д. Гахов, Ю. М. Крикунов, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, 207 (1956). ³ М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956. ⁴ П. С. Александров, Комбинаторная топология, М.—Л., 1947. ⁵ А. И. Поволоцкий, ДАН, 124, № 3, 524 (1959).

Ю. Л. РАБИНОВИЧ и М. М. ХАПАЕВ

ЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ ПРИ СТАРШЕЙ ПРОИЗВОДНОЙ В ОКРЕСТНОСТИ РЕГУЛЯРНО-ОСОБОЙ ТОЧКИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 3 VII 1959)

В работах ^(1, 2) рассматривались системы дифференциальных уравнений первого порядка с малыми параметрами при производных и решалась задача Коши; устанавливались условия, при которых решение полной системы переходит в решение вырожденной системы. Содержание работ ^(3, 4) составляет исследование линейных уравнений с малыми параметрами при старших производных в окрестности регулярной точки уравнения в действительной области для неаналитических функций; в этом случае строилась приближенная фундаментальная система и решалась задача с начальными условиями, зависящими от малого параметра.

Целью настоящей работы является исследование линейного уравнения с малым параметром при старшей производной в окрестности регулярно-особой точки уравнения. Уравнение рассматривается в комплексной области с помощью аналитических методов. Поскольку задача Коши в особой точке теряет смысл, ставится вопрос о построении асимптотического разложения канонического решения уравнения, соответствующего некоторому характеристическому показателю и нормированного соответствующим образом.

Рассмотрим уравнение

$$\bar{L}[w] = \epsilon z^m w^{(m)} + \sum_{k=0}^{\infty} \epsilon^k \bar{L}_k[w] = 0, \quad (1)$$

где

$$\bar{L}_k[w] = \sum_{s=0}^{m-1} z^s \bar{q}_{ks}(z) w^{(s)},$$

$\bar{q}_{ks}(z)$ голоморфны при $z = 0$, причем $\bar{q}_{0,m-1}(0) \neq 0$, так что $z = 0$ — регулярно-особая точка уравнений $\bar{L}[w] = 0$, $\bar{L}_0[w] = 0$. Определяющее уравнение характеристических показателей ρ , принадлежащих особой точке $z = 0$, имеет вид

$$\epsilon \rho(\rho - 1) \dots (\rho - m + 1) + \sum_{s=0}^{m-1} Q_s(\epsilon) \rho(\rho - 1) \dots (\rho - s + 1) = 0, \quad (2)$$

где

$$Q_s(\epsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \bar{q}_{ks}(0) \epsilon^k.$$

При $\epsilon \rightarrow 0$ один из корней уравнения (2) обращается в ∞ , а остальные непрерывно переходят в корни определяющего уравнения вырож-

денного дифференциального уравнения $\bar{L}_0[w] = 0$

$$\sum_{s=0}^{m-1} Q_s(0) \rho(\rho-1) \dots (\rho-s+1) = 0. \quad (3)$$

Если ρ_1 — простой корень уравнения (3); $\rho_1(\varepsilon)$ — корень уравнения (2), переходящий в ρ_1 при $\varepsilon = 0$; $w_0(z)$ — решение уравнения $\bar{L}_0[w] = 0$, для которого $\lim_{z \rightarrow 0} \frac{w_0(z)}{z^{\rho_1}} = 1$, а $w(z, \varepsilon)$ — решение уравнения $\bar{L}[w] = 0$, удовлетворяющее условию $\lim_{z \rightarrow 0} \frac{w(z, \varepsilon)}{z^{\rho_1(\varepsilon)}} = 1$, то будет доказано, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ $w(z, \varepsilon)$ асимптотически переходит в $w_0(z)$ при ограничениях, которые будут сформулированы ниже. Положив в уравнении (1) $w = z^{\rho_1(\varepsilon)} u$, получим для u уравнение

$$L[u] = \varepsilon z^{m-1} u^{(m)} + \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k L_k[u] = 0, \quad (4)$$

где

$$L_k[u] = \sum_{s=1}^{m-1} z^{s-1} q_{ks}(z) u^{(s)} + q_{k0}(z) u.$$

При этом $w(z, \varepsilon)$ переходит в регулярное при $z=0$ решение $u(z, \varepsilon)$, удовлетворяющее условию $u(0, \varepsilon) = 1$, а вырожденное уравнение $L_0[u] = 0$ имеет регулярное при $z=0$ решение такое, что $u_0(0) = 1$.

Пусть

$$\bar{u} = \sum_{h=0}^{\infty} \varepsilon^h u_h(z) \quad (5)$$

формальное решение уравнения (4). Тогда функции $u_h(z)$ однозначно определяются из системы рекуррентных уравнений

$$L_0[u_0] = 0, \quad (6)$$

$$L_0[u_{h+1}] + \{L_1[u_h] + z^{m-1} u_h^{(m)}\} + L_2[u_{h-1}] + \dots + L_{h+1}[u_0] = 0 \quad (7)$$

и из условий

$$u_0(0) = 1; \quad u_{h+1}(0) = 0 \quad (h = 0, 1, 2, \dots). \quad (8)$$

Рассмотрим разность $u - \sum_{h=0}^n \varepsilon^h u_h$. Учитывая уравнения (7), получим

$$L \left[u - \sum_{h=0}^n \varepsilon^h u_h \right] = - \sum_{h=0}^n \varepsilon^h L[u_h] = \varepsilon^{n+1} F_n(z, \varepsilon), \quad (9)$$

где

$$F_n(z, \varepsilon) = L_0[u_{n+1}] - \sum_{\substack{0 \leq h \leq n \\ n+2 \leq k+h}} \varepsilon^{k+h-n-1} L_k[u_h] = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(\varepsilon) z^n. \quad (10)$$

Положив

$$u - \sum_{h=0}^n \varepsilon^h u_h = \varepsilon^{n+1} y = \varepsilon^{n+1} \sum_{\alpha=1}^{\infty} a_{\alpha} z^{\alpha} \quad (11)$$

и записав иначе оператор $L[u]$, получим

$$L[y] = \varepsilon z^{m-1} y^{(m)} + \sum_{i=1}^{m-1} z^{i-1} p_i(z, \varepsilon) y^{(i)} + p_0(z, \varepsilon) y = F_n(z, \varepsilon), \quad (12)$$

где $p_i(z, \varepsilon) = \sum_{s=0}^{\infty} P_{is}(\varepsilon) z^s$, причем $|P_{is}(\varepsilon)| < C/R_1^s$; $|b_n(\varepsilon)| < C/R_1^n$.

Подставляя в уравнение (12) ряд (11) и введя обозначения

$$\begin{aligned} \bar{b}_n &= \frac{b_n(\varepsilon)}{(n+1)n \dots (n-m+3)}; \\ \gamma_{n-i-s} &= \frac{(n-s+1)(n-s) \dots (n-s-i+2)}{(n+1)n \dots (n-m+3)}; \\ \rho_n(\varepsilon) &= \sum_{i=1}^{m-2} P_{i,0}(\varepsilon) \frac{1}{(n-i+1)(n-i) \dots (n-m+3)} = O\left(\frac{1}{n}\right), \end{aligned}$$

получим

$$\begin{aligned} a_{n+1} [\varepsilon(n-m+2) + P_{m-1,0}(\varepsilon) + \rho_n(\varepsilon)] &= \\ &= - \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{s=1}^{n-i+1} P_{is}(\varepsilon) \gamma_{n-i-s} a_{n-s+1} - \\ &- \sum_{s=0}^{n-1} a_{n-s} \frac{P_{0s}(\varepsilon)}{(n+1)n \dots (n-m+3)} + \bar{b}_n(\varepsilon). \end{aligned} \quad (13)$$

Пусть $\delta > 0$ удовлетворяет условию $2\delta < |P_{m-1,0}(0)|$. Тогда при достаточно малом $r = r(\delta)$ в круге $|\varepsilon| < r$ будет

$$|P_{m-1,0}(\varepsilon) - P_{m-1,0}(0)| < \delta.$$

Пусть n достаточно велико, так что $|\rho_n(\varepsilon)| < \delta$. Опишем из точки $-P_{m-1,0}(0)$ окружность γ радиуса 2δ и проведем из точки $\varepsilon=0$ касательные OM_1 и OM_2 к окружности γ . Удалив из плоскости ε угловую область M_1OM_2 , заставим ε приближаться к 0 в оставшейся области G . Тогда при любом n , для которого $|\rho_n(\varepsilon)| < \delta$, будет выполняться неравенство

$$|\varepsilon(n-m+2) + P_{m-1,0}(\varepsilon) + \rho_n(\varepsilon)| > \delta. \quad (14)$$

Умножив (13) на R_2^{n+1} , где $R_2 < R_1$, и учитывая (14), можно доказать, что ряд для y (11), дающий остаток разложения (5), сходится для $|z| < R_2$, где

$$R_2 = \frac{\delta R_1}{C(D+2m)}, \quad |a_1(\varepsilon)| > \frac{1}{D}. \quad (15)$$

Таким образом, мы можем сформулировать следующую теорему:

Теорема. Разложение (5), где $u_h(z)$ определяются уравнениями (6), (7) и условиями (8), является асимптотическим разложением решения $u(z, \varepsilon)$ уравнения (4), когда $\varepsilon \rightarrow 0$ в области, получающейся исключением угловой области M_1OM_2 из плоскости ε , и при $|z| < R_2$, где R_2 определяется условием (15).

Следует отметить, что точка $\varepsilon=0$ для регулярного решения уравнения (4) будет предельной точкой сгущения полюсов первого порядка, которые располагаются на линии, лежащей внутри угловой области M_1OM_2 . Это можно показать, если искать решение уравнения (4) в виде ряда

$$u(z, \varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\varepsilon) z^{c+n}.$$

Коэффициенты $a_n(\varepsilon)$ будут иметь полюса первого порядка там, где выражение $\varepsilon(k-m+1) + P_{m-1,0}(\varepsilon) + \rho_n(\varepsilon)$ ($m \leq k \leq n-1$) обращается в нуль.

Изложенную теорию можно применить к линейному однородному дифференциальному уравнению второго порядка в окрестности регулярно-особой точки с малым параметром при второй производной:

$$\varepsilon z^2 w'' + z \varphi_1(z, \varepsilon) w' + \varphi_2(z, \varepsilon) w = 0, \quad (16)$$

где $\varphi_1(z, \varepsilon)$ и $\varphi_2(z, \varepsilon)$ голоморфны при $z = 0$, $\varepsilon = 0$, причем $\varphi_1(0, 0) \neq 0$.

Заменой $w = z^{\rho(\varepsilon)} u$, где $\rho(\varepsilon)$ — характеристический показатель, остающийся конечным при $\varepsilon \rightarrow 0$, уравнение (16) сведется к уравнению, имеющему в окрестности $z = 0$ регулярное решение

$$\varepsilon z u'' + P(z, \varepsilon) u' + Q(z, \varepsilon) u = 0, \quad (17)$$

где

$$P(z, \varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(z) \varepsilon^n; \quad Q(z, \varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n q_n(z); \quad p_0(0) \neq 0.$$

Оно соответствует уравнению (4), если m положить равным 2.

Для уравнения (17) существует формальное решение

$$\bar{u} = \sum_{h=0}^{\infty} \varepsilon^h u_h(z). \quad (18)$$

Функции $u_h(z)$ определяются из уравнений

$$z u_h'' = - \sum_{k+l=h+1} [p_k(z) u_l' + q_k(z) u_l] \quad (19)$$

и условий

$$u_0(0) = 1; \quad u_h(0) = 0 \quad (h = 1, 2, \dots). \quad (20)$$

Разложение (18) будет асимптотическим в области, получающейся исключением из плоскости ε угловой области, образованной касательными к окружности радиуса 2δ с центром в точке $-P(0, 0)$, где $2\delta < < P(0, 0)$. Относительно переменной z разложение будет асимптотическим для $|z| < R_2$, где R_2 определяется равенством (15).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Тихонов, Матем. сборн., 31 (73), 3 (1952). ² А. Б. Васильева, Матем. сборн., 31 (73), 3 (1952). ³ И. С. Градштейн, Матем. сборн., 27 (69), 1 (1950). ⁴ P. Noailion, Mém. de la Soc. des Sci. de Liège, 9 (1912).

А. С. СОЛОДОВНИКОВ

О СТРУКТУРЕ ЦЕНТРОВ УНИВЕРСАЛЬНЫХ НАКРЫВАЮЩИХ ДЛЯ НЕКОМПАКТНЫХ КЛАССИЧЕСКИХ ГРУПП ЛИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 25 VI 1959)

Как известно, все локально изоморфные группы Ли G получаются из одной единственной односвязной группы \tilde{G} (универсальной накрывающей) факторизацией по всевозможным дискретным центральным подгруппам N :

$$G = \tilde{G}/N. \quad (1)$$

Отсюда видно, что знание центра \tilde{Z} группы \tilde{G} позволяет в принципе обозреть все группы, локально изоморфные \tilde{G} .

В настоящей заметке находятся центры универсальных накрывающих для всех классических вещественных некомпактных групп. Таких групп имеется 7 типов (3 структуры A , 2 структуры B и D и 2 структуры C). В каждом отдельном случае группа обозначается G . Группа \tilde{G} интерпретируется как группа путей в G , выходящих из единицы группы и рассматриваемых с точностью до гомотопии. Подгруппа \tilde{Z} состоит из всевозможных путей, ведущих в элементы центра Z группы G , а подгруппа N — из всевозможных замкнутых путей (в обоих случаях с рассматриваемой точностью); таким образом, $N = \pi(G)$, где $\pi(G)$ означает фундаментальную группу пространства G . Ясно, что из (1) вытекает аналогичное соотношение для центров: $Z = \tilde{Z}/N$.

Решающее значение имеет теорема Картана:

$$G = KL, \quad K \cap L = e,$$

где G — полупростая некомпактная группа; K — ее максимальная компактная подгруппа (все такие подгруппы связны и сопряжены в G); L — некоторое (аналитическое, замкнутое) подмногообразие в G , гомеоморфное евклидову пространству. Из этой теоремы следует, что $\pi(K) = \pi(G)$, точнее, что образующие группы $\pi(K)$ служат также образующими группы $\pi(G)$.

Структура A

1) $G = {}^lSU(n)$ — группа унитарных комплексных матриц порядка n , сохраняющих форму

$$-x_1\bar{x}_1 - \dots - x_l\bar{x}_l + x_{l+1}\bar{x}_{l+1} + \dots + x_n\bar{x}_n. \quad (*)$$

Максимальная компактная подгруппа K состоит из элементов $g \in G$ вида

$$g = \begin{pmatrix} U_1 & 0 \\ 0 & U_2 \end{pmatrix},$$

где U_1, U_2 — унитарные матрицы порядков l и $n-l$ соответственно, причем $\text{Det } U_2 = (\text{Det } U_1)^{-1}$. Представляя U_1 и U_2 в виде

$$U_1 = \begin{pmatrix} e^{i\varphi} & & \\ & 1 & \\ & & \ddots \\ & & & 1 \end{pmatrix} U'_1, \quad U_2 = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} & & \\ & 1 & \\ & & \ddots \\ & & & 1 \end{pmatrix} U'_2 \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi),$$

где U'_1, U'_2 унимодулярны, мы замечаем, что подгруппа K гомеоморфна

$$T^{(1)} \times SU(l) \times SU(n-l),$$

где $T^{(1)}$ — одномерный тор (окружность). Отсюда следует, что фундаментальная группа $\pi(G)$ изоморфна фундаментальной группе $\pi(T^{(1)})$, т. е. бесконечной циклической группе.

Обозначим замкнутый путь

$$\left. \begin{matrix} l \\ \\ n-l \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} e^{i\varphi} & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & 1 \\ & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & e^{-i\varphi} \\ & & & & & & & & 1 \\ & & & & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & & & & 1 \end{pmatrix}, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

лежащий в K , через γ_0 . Любой элемент $g \in K$, как показано выше, представляется единственным образом в виде произведения $g_1 g'$, где $g_1 \in \gamma_0$, а

$$g' = \begin{pmatrix} U'_1 & 0 \\ 0 & U'_2 \end{pmatrix}, \quad \text{Det } U'_1 = \text{Det } U'_2 = 1.$$

Будем называть g_1 проекций g на окружность γ_0 . Очевидно, два пути γ и δ в K , имеющие общие начала и концы, гомотопны тогда и только тогда, когда гомотопны их проекции на γ_0 (точнее, когда проекция замкнутого пути $\gamma\delta^{-1}$ стягивается на γ_0 к точке). Заметим также что проекция пути $a\gamma$, где a — некоторый элемент из K получается из проекции пути γ сдвигом по γ_0 на φ_0 , где $e^{i\varphi_0} = \text{Det } U_1(a)$.

Центр Z группы G состоит из элементов

$$E, \varepsilon_1 E, \dots, \varepsilon_{n-1} E \quad (\varepsilon_p = e^{\frac{2\pi p}{n} i}, \quad p = 1, 2, \dots, n-1),$$

где E — единичная матрица. Обозначим через γ_p путь

$$\left(\begin{matrix} -p\frac{n-1}{n}\varphi i \\ e^{\frac{p}{n}\varphi i} \\ e^{\frac{p}{n}\varphi i} \\ \vdots \\ \vdots \\ e^{\frac{p}{n}\varphi i} \end{matrix} \right), \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi,$$

ведущий из E в $\varepsilon_p E$. Проекция γ_p на окружность γ_0 есть путь вида

$$\left(\begin{matrix} -p\frac{n-l}{n}\varphi i \\ e^{\frac{p}{n}\varphi i} \\ 1 \\ \vdots \\ \vdots \\ 1 \\ e^{\frac{p}{n}\varphi i} \\ 1 \\ \vdots \\ \vdots \\ 1 \end{matrix} \right), \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi,$$

делающий вдоль окружности $-p \frac{n-l}{n}$ оборотов (это число необязательно целое).

Центр \tilde{Z} универсальной накрывающей состоит из всевозможных путей вида

$$\gamma_0^k \gamma_p \quad (k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; p = 1, 2, \dots, n-1),$$

ведущих из единицы группы G во все элементы центра Z . Распространяя определение ε_p и γ_p на все целые значения p , мы получаем

$$(\gamma_0^k \gamma_p)(\gamma_0^{k'} \gamma_{p'}) = \gamma_0^{k+k'} \gamma_{p+p'}.$$

Действительно, пути, стоящие в обеих частях этого равенства, имеют общее начало E и общий конец $\varepsilon_{p+p'}E$, а их проекции делают вдоль γ_0 одно и то же число оборотов $k+k'-(p+p') \frac{n-l}{n}$. В частности, $\gamma_p = \gamma_1^p$.

Таким образом, любой элемент группы \tilde{Z} представим в виде $\gamma_0^k \gamma_1^p$ (k, p — любые целые), так что \tilde{Z} есть группа с двумя образующими γ_0 и γ_1 . Далее, ясно, что все соотношения между γ_0 и γ_1 сводятся к

$$\gamma_1^n = \gamma_0^{-(n-l)}.$$

Это и есть решение задачи. Сформулируем его на языке алгебры Ли. Обозначая направляющие векторы одномерных подгрупп γ_0 и γ_1 через λ_0 и λ_1 :

$$\lambda_0 = \begin{pmatrix} 2\pi i & & & \\ & 0 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \\ & & & & -2\pi i \\ & & & & & 0 \\ & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & 0 \end{pmatrix}, \quad \lambda_1 = \begin{pmatrix} -2\pi \frac{n-l}{n} i & & & \\ & \frac{2\pi}{n} i & & \\ & & \ddots & \\ & & & \frac{2\pi}{n} i \end{pmatrix}$$

мы получим, что группа \tilde{Z} изоморфна Γ/Γ' , где Γ — целочисленная решетка $\{k\lambda_0 + p\lambda_1; k \text{ и } p \text{ целые}\}$, а Γ' — подрешетка вида $\{k[(n-l)\lambda_0 + n\lambda_1]; k \text{ целое}\}^*$.

2) $G = SGL(n)$ — группа всех вещественных унимодулярных матриц порядка n . Подгруппа K состоит из всех ортогональных матриц группы G : $K = SO(n)$. При $n \neq 2$ \tilde{Z} есть группа второго или четвертого порядка (в зависимости от того, n четно или нечетно), а при $n = 2$ — бесконечная циклическая группа с образующей

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad 0 \leq \varphi \leq \pi.$$

3) $G = SQ(n)$ — группа всех невырожденных кватернионных ** матриц порядка n , рассматриваемых с точностью до положительного вещественного множителя. Подгруппа K сохраняет форму

$$x_1 \bar{x}_1 + \dots + x_n \bar{x}_n \quad (\bar{x} \text{ — сопряженный кватернион}),$$

т. е. изоморфна группе $U \operatorname{Sp}(2n)$ (унитарно-симплектической группе). По-

* Точный смысл представления \tilde{Z} посредством Γ/Γ' заключается в том, что при каноническом отображении в группу \tilde{G} решетка Γ переходит в \tilde{Z} , причем каждому смежному классу по Γ' соответствует один и тот же элемент из \tilde{Z} .

** Имеются в виду кватернионы над полем вещественных чисел. Невырожденность означает существование обратной матрицы.

сколькx группа $U\text{Sp}(2n)$ односвязна, то и группа G является односвязной; центр группы G состоит из двух элементов $(\pm E)$.

Структуры B, D

1) $G = {}^lSO(n)$ — группа вещественных унимодулярных матриц, сохраняющих форму

$$-x_1^2 - \dots - x_l^2 + x_{l+1}^2 + \dots + x_n^2.$$

Подгруппа K состоит из матриц вида

$$\begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & A_2 \end{pmatrix},$$

где A_1 и A_2 — унимодулярные ортогональные матрицы порядков l и $n-l$ соответственно. Таким образом, $K = SO(l) \times SO(n-l)$. Центр группы G тривиален, если хотя бы одно из чисел $l, n-l$ нечетно. Если же оба числа $l, n-l$ четны, центр содержит два элемента $(\pm E)$. Группа \tilde{Z} находится тривиально. Заметим, что при $l=2$ (или $n-l=2$) \tilde{Z} содержит в качестве прямого сомножителя бесконечную циклическую группу.

2) $G = O\text{Sp}(2n)$ — группа всех комплексных ортогональных матриц порядка $2n$, сохраняющих форму

$$(x_1\bar{x}_2 - x_2\bar{x}_1) + \dots + (x_{2n-1}\bar{x}_{2n} - x_{2n}\bar{x}_{2n-1}).$$

Подгруппа K состоит из всех вещественных матриц группы G , т. е. из всех вещественных ортогонально-симплектических матриц: $K = O\text{Sp}(2n)$. Легко проверить, что группа $O\text{Sp}(2n)$ является вещественной реализацией унитарной группы $U(n)^*$. Фундаментальная группа для $O\text{Sp}(2n)$ есть бесконечная циклическая группа с образующей

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & & & \\ \sin \varphi & \cos \varphi & & & \\ & & 1 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & 1 \end{pmatrix}.$$

Учитывая, что центр группы G состоит из двух элементов $(\pm E)$, мы заключаем, что \tilde{Z} есть либо бесконечная циклическая группа, либо прямое произведение бесконечной циклической группы на группу второго порядка. Однако, нетрудно показать, что в группе \tilde{Z} нет элементов конечного порядка; отсюда следует, что \tilde{Z} изоморфна бесконечной циклической группе.

Структура C

1) $G = {}^{2m}U\text{Sp}(2n)$ — группа всех комплексных симплектических матриц, сохраняющих форму (*) при $l=2m$. Подгруппа K состоит из матриц вида

$$\begin{pmatrix} U_1 & 0 \\ 0 & U_2 \end{pmatrix},$$

где U_1 и U_2 — унитарные симплектические матрицы порядков $2m$ и $2n-2m$ соответственно. Таким образом, подгруппа K имеет вид $U\text{Sp}(2m)U\text{Sp}(2n-2m)$ и, следовательно, односвязна; вслед за ней односвязна и группа G . Центр группы G состоит из двух элементов $(\pm E)$.

2) $G = \text{Sp}(2n)$ — группа всех вещественных симплектических матриц порядка $2n$. Подгруппа K состоит из всех ортогональных матриц группы G : $K = O\text{Sp}(2n)$. \tilde{Z} изоморфна бесконечной циклической группе (см. тип 2) структуры D).

Поступило
23 VI 1959

* Комплексному унитарному преобразованию в базисе e_1, \dots, e_n отвечает вещественное преобразование в базисе $e_1, ie_1, \dots, e_n, ie_n$ принадлежащее $O\text{Sp}(2n)$.

С. А. ТЕРСЕНОВ

ОБ ОДНОМ УРАВНЕНИИ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО ТИПА, ВЫРОЖДАЮЩЕМСЯ НА ГРАНИЦЕ

(Представлено академиком И. Н. Векун 6 VII 1959)

Как известно ⁽¹⁾, для уравнений гиперболического типа, вырождающихся на границе, задача Коши с данными на линии вырождения, вообще говоря, не является корректной. В связи с этим А. В. Бицадзе в ⁽¹⁾ предложил новые постановки этой задачи. В данной статье мы рассматриваем некоторые из задач, предложенных в ⁽¹⁾ для уравнения

$$L(u) \equiv y^n u_{yy} - u_{xx} + au_y + bu_x + cu = f, \quad (1)$$

которое является гиперболическим при $y > 0$ и вырождается на линии $y = 0$. При $0 < n < 1$ задача Коши $u(x, 0) = \tau(x)$, $u_y(x, 0) = \nu(x)$ для уравнения (1) является корректной.

В дальнейшем будем считать что $1 \leq n < 2$, коэффициенты a, b, c, f являются аналитическими функциями от x и $y \geq 0$. О дополнительных ограничениях на эти функции будет сказано в соответствующих местах. Под функцией $\nu(x)$ всегда будем понимать функцию, имеющую непрерывные производные до третьего порядка включительно, а под решением уравнения (1) — дважды непрерывно дифференцируемое решение.

Характеристиками уравнения (1) является семейство функций

$$x \pm \frac{2}{2-n} y^{1-n/2} = C. \quad (2)$$

Обозначим через D область в верхней полуплоскости, ограниченную двумя характеристиками, проходящими через точку (ξ_0, η_0) , и отрезком AB оси x ; A и B — точки пересечения этих характеристик с осью x .

Введем функцию

$$\omega(x, y) = \int_y^R \exp \left\{ \int_y^R a(x, \xi) \xi^{-n} d\xi \right\} dt \quad (R > \eta_0).$$

$\omega(x, y)$ является аналитической для $y > 0$, а на AB имеет особенности.

При $n = 1$ в тех точках AB , где $a(x, 0) \geq 1$, $\lim_{y \rightarrow 0} \omega(x, y) = \infty$, а при $1 < n < 2$ в точках AB , где $a(x, 0) > 0$, $\lim_{y \rightarrow 0} \omega = \infty$. Обозначим через G множество точек AB , где $\lim_{y \rightarrow 0} \omega = \infty$.

Пусть $n = 1$, $a(x, 0) < 1$ на AB , $k = 3 - 2 [\min a(x, 0)]$ ($[A]$ — целая часть A) и функция $\tau(x)$ имеет непрерывные производные до $(k + 1)$ -го порядка включительно на AB .

Введем функции

$$\eta(x, y) = \int_0^y \exp \left\{ \int_t^R a(x, \xi) \xi^{-1} d\xi \right\} dt, \quad w(x, y) = \sum_{s=0}^N w_s(x, y),$$

где $N > 1/2(k-1)$,

$$\begin{aligned} w_0(x, y) &= -\eta \int_y^R t^{-1} \eta_t^{-1} F(x, t) dt - \int_0^y t^{-1} \eta_t^{-1} \eta F(x, t) dt, \\ w_s(x, y) &= -\eta \int_y^R t^{-1} \eta_t^{-1} L_2(w_{s-1}) dt - \int_0^y t^{-1} \eta_t^{-1} \eta L_2(w_{s-1}) dt, \\ L_2(v) &= v_{xx} - bv_x - cv, \quad F(x, y) = L_2(\tau) + f. \end{aligned}$$

Легко видеть, что w_s являются решениями рекуррентной системы уравнений

$$L_1(w_0) \equiv y \dot{w}_{0yy} + a w_{0y} = F(x, y), \quad L_1(w_s) = L_2(w_{s-1})$$

и удовлетворяют условиям $w_s(x, 0) = 0$.

Функция $\eta(x, y)$ является решением уравнения $L_1(\eta) = 0$ и удовлетворяет условию $\eta(x, 0) = 0$.

Теорема 1. α) Если $a(x, 0) < 1$ на AB , то существует единственное решение $u(x, y)$ уравнения (1) в D , удовлетворяющее условиям

$$u(x, 0) = \tau(x), \quad \lim_{y \rightarrow 0} \frac{1}{\eta_y} [u_y - w_y] = v(x). \quad (3)$$

β) Если $a(x, 0) \geq 1$ на AB , то существует единственное решение $u(x, y)$, которое удовлетворяет условию

$$u(x, 0) = v(x). \quad (4)$$

Доказательство. Введя новую искомую функцию $v = u - \tau - \eta v - w$, функции $u_1 = v$, $u_2 = \sqrt{y} v_y + v_x$, $u_3 = \sqrt{y} v_y - v_x$ и учитывая свойства функций w_s для u_i , как и в $(2, \alpha)$, получим систему уравнений

$$\begin{aligned} u_{1y} &= \frac{1}{2} y^{-\frac{1}{2}} (u_2 + u_3), \\ u_{2y} - y^{-\frac{1}{2}} u_{2x} &= \Phi + \frac{1-2a}{4} y^{-1} (u_2 + u_3) - \frac{b}{2} y^{-\frac{1}{2}} (u_2 - u_3) - c y^{-\frac{1}{2}} u_1, \end{aligned} \quad (5)$$

$$u_{3y} + y^{-\frac{1}{2}} u_{3x} = \Phi + \frac{1-2a}{4} y^{-1} (u_2 + u_3) - \frac{b}{2} y^{-\frac{1}{2}} (u_2 - u_3) - c y^{-\frac{1}{2}} u_1$$

и условия

$$u_i(x, 0) = 0, \quad i = 1, 2, 3.$$

Здесь $\Phi(x, y) = y^{-\frac{1}{2}} [L_2(w_N) + L_2(\eta v)]$.

Характеристиками системы (5) является семейство функций (2) при $n = 1$ и $x = C$.

Система (5) при условиях $u_i(x, 0) = 0$ ($i = 1, 2, 3$) эквивалентна следующей системе интегральных уравнений:

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{1}{2} \int_0^y t^{-\frac{1}{2}} (u_2 + u_3) dt, \\ u_2 &= \int_0^{s_2} \left\{ \Phi + \frac{1-2a}{4} t^{-1} (u_2 + u_3) - \frac{b}{2} t^{-\frac{1}{2}} (u_2 - u_3) - c t^{-\frac{1}{2}} u_1 \right\} \frac{dt}{ds_2} ds_2, \\ u_3 &= \int_0^{s_3} \left\{ \Phi + \frac{1-2a}{4} t^{-1} (u_2 + u_3) - \frac{b}{2} t^{-\frac{1}{2}} (u_2 - u_3) - c t^{-\frac{1}{2}} u_1 \right\} \frac{dt}{ds_3} ds_3, \end{aligned} \quad (6)$$

где s_2, s_3 означают соответственно характеристики $x + 2\sqrt{y} = C$ и $x - 2\sqrt{y} = C$, проходящие через точку $(x, y) \in D$.

Теорему 1 достаточно доказать для малых значений y . Из выражения для $\eta(x, y)$ легко получить, что

$$|\eta_x| \leq My^{1-a(x,0)-\varepsilon}, \quad |\eta_{xx}| \leq My^{1-a(x,0)-\varepsilon}, \quad |\Phi| \leq My^{1/2-a(x,0)-\varepsilon}, \quad (7)$$

где M — некоторая постоянная, а $\varepsilon > 0$ выбрана так, чтобы $1 - a(x, 0) - \varepsilon > 0$.

Систему (6), как и в $(2, 3)$, будем решать методом последовательных приближений. За нулевое приближение возьмем $u_i^{(0)} \equiv 0$, а за k -е

$$u_1^{(k)} = \frac{1}{2} \int_0^y t^{-\frac{1}{2}} (u_2^{(k-1)} + u_3^{(k-1)}) dt,$$

$$u_2^{(k)} = \int_0^{s_2} \left\{ \Phi + \frac{1-2a}{4} t^{-1} (u_2^{(k-1)} + u_3^{(k-1)}) - \frac{b}{2} t^{-\frac{1}{2}} (u_2^{(k-1)} - u_3^{(k-1)}) - \right. \\ \left. - ct^{-\frac{1}{2}} u_1^{(k-1)} \right\} \frac{dt}{ds_2} ds_2.$$

$$u_3^{(k)} = \int_0^{s_3} \left\{ \Phi + \frac{1-2a}{4} t^{-1} (u_2^{(k-1)} + u_3^{(k-1)}) - \frac{b}{2} t^{-\frac{1}{2}} (u_2^{(k-1)} - u_3^{(k-1)}) - \right. \\ \left. - ct^{-\frac{1}{2}} u_1^{(k-1)} \right\} \frac{dt}{ds_3} ds_3.$$

В силу (7) можно показать, что при малых значениях y имеют место оценки

$$|u_1^{(k)}| \leq My^{2-a(x,0)-\varepsilon} \sum_{m=0}^k \gamma^m. \quad (8)$$

$$|u_2^{(k)} \pm u_3^{(k)}| \leq My^{3/2-a(x,0)-\varepsilon} \sum_{m=0}^k \gamma^m \quad (0 < \gamma < 1),$$

и функции $u_i^{(k)}$ равномерно сходятся к некоторым функциям u_i . Из (8) и (6) следует, что

$$|u_1| \leq My^{2-a(x,0)-\varepsilon} \frac{1}{1-\gamma}, \\ |u_2 \pm u_3| \leq 2My^{3/2-a(x,0)-\varepsilon} \frac{1}{1-\gamma}, \quad (9)$$

и $u_1 = v$ имеет непрерывные первые производные и вторую производную по y .

Существование непрерывной второй производной по x можно показать, следуя (3) .

Теперь легко проверить, что функция $u = v + \tau + \eta v + \omega$ является решением уравнения (1) и удовлетворяет условиям (3).

Единственность доказывается следующим образом. Если $f = \tau = v \equiv 0$, то решение $v(x, y)$ будет удовлетворять условиям:

$$\sqrt{y} v_y = O(y^{3/2-a(x,0)-\varepsilon}), \quad v_x = O(y^{3/2-a(x,0)-\varepsilon}),$$

откуда следует, что

$$u_i = O(y^{3/2-a(x,0)-\varepsilon}), \quad i = 2, 3.$$

Интегрируя систему (6), получим, что при малых значениях y

$$|u_1| \leq M_1 y^{2-a(x,0)-\varepsilon} \gamma^k, \quad |u_i| \leq M_1 y^{3/2-a(x,0)-\varepsilon} \gamma^k \quad (0 < \gamma < 1)$$

для любого целого $k > 0$, откуда и будет следовать единственность.

Доказательство второй части теоремы 1 сводится к первой заменой $u = \omega v$. Заметим, что в этом случае $\lim_{y \rightarrow 0} \omega(x, y) = \infty$ на AB .

$y \rightarrow 0$

Доказательства формулируемых ниже предложений с несущественными изменениями аналогичны доказательству теоремы 1.

Предположим теперь, что $a(x, y)$ удовлетворяет только условию аналитичности и в окрестности точек $x_0 \in AB$, где $a(x_0, 0) = 1$,

$$a(x, 0) = 1 + (x - x_0)^k a_1(x), \quad a_1(x_0) \neq 0,$$

где

$$k = 3 - 2[\min d(x)]; \quad d(x) = \begin{cases} a(x, 0), & \text{если } a(x, 0) < 1, \\ 2 - a(x, 0), & \text{если } a(x, 0) \geq 1. \end{cases}$$

Тогда, если $\tau(x)$ и $\nu(x)$ удовлетворяют условиям теоремы 1, имеет место:

Теорема 2. α) Существует единственное решение $u(x, y)$ уравнения (1) в D , удовлетворяющее условиям

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{u}{\omega} = \tau(x), \quad \lim_{y \rightarrow 0} \frac{1}{\eta_y} \left[\left(\frac{u}{\omega} \right)_y - \omega_y \right] = \nu(x). \quad (10)$$

β) Существует единственное ограниченное решение $u(x, y)$ уравнения (1), которое удовлетворяет условиям

$$\begin{aligned} u(x, 0) &= \tau(x) && \text{на } AB, \\ \lim_{y \rightarrow 0} \frac{1}{\eta_y} \left[\left(\frac{u}{\omega} \right)_y - \omega_y \right] &= \nu(x) && \text{на } \overline{AB - G}. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь ω определяется как функция ω в теореме 1, только вместо f нужно положить f/ω , а

$$\eta = - \int_0^y \frac{\omega_t dt}{\omega^2}.$$

Рассмотрим теперь случай $1 < n < 2$. Имеет место:

Теорема 3. Если $a(x, 0) > 0$ на AB , то существует единственное решение уравнения (1), которое удовлетворяет условию

$$u(x, 0) = \nu(x) \quad \text{на } AB. \quad (12)$$

Если $c \equiv 0$, $a(x, y) = a(y)$, $b(x, y) = b(y)$, $a(0) \leq 0$, $f = \sum_{k=0}^p f_k(y) x^k$,

$\tau(x) = \sum_{k=0}^p \tau_k x^k$, то имеет место:

Теорема 4. Существует единственное решение $u(x, y)$ уравнения (1) в D , удовлетворяющее условиям

$$u(x, 0) = \tau(x), \quad \lim_{y \rightarrow 0} \frac{1}{\eta_y} [u_y - \omega_y] = \nu(x). \quad (13)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \eta(y) &= \int_0^y \exp \left\{ \int_t^R a(\xi) \xi^{-n} d\xi \right\} dt, \quad \omega(x, y) = \sum_{s=0}^p \omega_s(x, y), \\ \omega_0(x, y) &= -\eta \int_y^R t^{-n} \eta_t^{-1} F(x, t) dt - \int_0^y t^{-n} \eta_t^{-1} \eta F(x, t) dt, \\ \omega_s(x, y) &= -\eta \int_y^R t^{-n} \eta_t^{-1} L_2(\omega_{s-1}) dt - \int_0^y t^{-n} \eta_t^{-1} \eta L_2(\omega_{s-1}) dt, \\ F(x, y) &= f + L_2(\tau). \end{aligned}$$

Заметим, что $\tau + \omega$ является решением уравнения (1) и $\omega(x, 0) = 0$.

Поступило
25 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Бицадзе, Тр. Третьего всесоюз. матем. съезда, 1957, стр. 36. ² И. С. Березин, Матем. сборн., 24, 301 (1949). ³ М. Н. Protter, Canad. J. Math., 6, 542 (1954).

Г. Ц. ТУМАРКИН

О СХОДИМОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ И МЕРОМОРФНЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком И. Н. Векун 24 VI 1949)

Мы укажем в этой заметке критерии равномерной сходимости внутри круга $|z| < 1$ последовательностей аналитических и мероморфных функций с равномерно ограниченными характеристиками, использующие знание граничного поведения модулей функций и расположения нулей этих функций, и приведем теоремы об условиях сходимости граничных значений последовательностей аналитических функций, являющиеся дальнейшим развитием наших результатов ⁽³⁾.

Приходится различать два случая: когда предельная функция $f(z) \equiv 0$ и когда $f(z) \not\equiv 0$. В первом более простом случае имеем:

Теорема 1. *Чтобы последовательность $\{f_k(z)\}$ аналитических в $|z| < 1$ функций, для которых*

$$\int_0^{2\pi} \ln^+ |f_k(re^{i\theta})| d\theta \leq C, \quad 0 < r < 1, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

равномерно сходились внутри $|z| < 1$ к $f(z) \equiv 0$, необходимо и достаточно, чтобы

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \left\{ \sum_j (1 - |\alpha_{kj}|) - \lim_{r \rightarrow 1} \int_0^{2\pi} \ln |f_k(re^{i\theta})| d\theta \right\} = \infty.$$

Во втором случае имеем:

Теорема 2. *Чтобы последовательность аналитических в $|z| < 1$ функций, для которых выполняется условие (1), равномерно сходилась внутри круга $|z| < 1$ к функции $f(z) \not\equiv 0$, необходимо и достаточно выполнение следующих условий:*

I. В сколь угодно малой окрестности всякой предельной точки α_j множества нулей $\{\alpha_{kj}\}$ функций $f_k(z)$ оказывается с некоторого номера одно и то же число n_j нулей функций $f_k(z)$.

II. По крайней мере в одной точке z_0 , $|z_0| < 1$, сходится последовательность аргументов $\{\text{Arg } f_k(z_0)\}$.

III. Существует предел $\lim_{k \rightarrow \infty} \left\{ \pi \sum_j (1 - |\alpha_{kj}|^2) - \lim_{r \rightarrow 1} \int_0^{2\pi} \ln |f_k(re^{i\theta})| d\theta \right\}$.

IV. Сходится по мере на $(0, 2\pi)$ последовательность $\left\{ \int_0^\theta \phi_k^*(t) dt \right\}$, где

$$\phi_k(t) = \lim_{r \rightarrow 0} \int_0^t \ln |f_k(re^{i\varphi})| d\varphi - \pi \sum_{0 < \arg \alpha_{kj} \leq t} (1 - |\alpha_{kj}|^2), \quad (2)$$

а $\psi^k(t)$ — функция, получающаяся «нормированием» $\psi_k(t)$; именно, добавляя соответствующую константу и изменяя значения $\psi_k(t)$ в точках разрыва, находим функцию $\psi_k^*(t)$, удовлетворяющую условиям

$$\int_0^{2\pi} \psi_k^*(t) dt = 0, \quad \psi_k^*(t) = \frac{\psi_k^*(t-0) + \psi_k^*(t+0)}{2},$$

$$\psi_k^*(0) + \psi_k^*(2\pi) = \psi_k^*(+0) + \psi_k^*(2\pi-0).$$
(2')

При выполнении условий теоремы функция $f(z) = \lim_{k \rightarrow \infty} f_k(z)$ может быть найдена по формуле

$$f(z) = e^{i\gamma} b(z) \exp \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i\theta} + z}{e^{i\theta} - z} \alpha \psi^*(\theta) d\theta,$$

где γ — действительное число; $b(z)$ — произведение Бляшке с нулями α_j ; $\psi^*(\theta)$ определяется равенствами

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \int_0^\theta \psi_k^*(t) dt = \int_0^\theta [\psi^*(t) - \pi \sum_{0 < \arg \alpha_j \leq t} (1 - |\alpha_j|^2)] dt,$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} [\psi_k^*(2\pi) - \psi_k^*(0)] = \psi^*(2\pi) - \psi^*(0) - \pi \sum_j (1 - |\alpha_j|^2).$$

В случае последовательности функций, равномерно ограниченных внутри круга, формулировка условия IV теоремы упрощается:

Теорема 3. Чтобы последовательность $\{f_k(z)\}$ аналитических и равномерно ограниченных внутри $|z| < 1$ функций равномерно сходилась внутри круга $|z| < 1$ к функции $f(z)$, необходимо и достаточно выполнение условий I, II, III теоремы 2 и условия

IV. Для всех θ , $0 \leq \theta \leq 2\pi$, за возможным исключением счетного их числа, существует предел $\lim_{k \rightarrow \infty} \psi_k^*(\theta)$, где $\psi_k^*(\theta)$ имеют то же значение,

что и в теореме 2.

Если наложить на функции $\{f_k(z)\}$ дополнительное требование вхождения в подкласс функций ограниченного вида, допускающих представление типа

$$f(z) = e^{i\gamma} b(z) \exp \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i\theta} + z}{e^{i\theta} - z} \ln |f(e^{i\theta})| d\theta,$$
(3)

то условие IV сводится к требованию сходимости по мере на $(0, 2\pi)$

$$\left\{ \int_0^\theta \left[\int_0^t \ln |f_k(e^{i\varphi})| d\varphi - \pi \sum_{0 < \arg \alpha_{kj} \leq t} (1 - |\alpha_{kj}|^2) \right] dt - \right.$$

$$\left. - \int_0^{2\pi} \left[\int_0^t \ln |f_k(e^{i\varphi})| d\varphi - \pi \sum_{0 < \arg \alpha_{kj} \leq t} (1 - |\alpha_{kj}|^2) \right] dt \right\}.$$
(4)

Тогда мы получаем критерий равномерной сходимости непосредственно в терминах лишь граничных значений модулей и нулей функций.

Теорема 2 распространяется на последовательности мероморфных функций с равномерно ограниченными характеристиками.

Теорема 4. Для равномерной сходимости внутри $|z| < 1$ последовательности $\{f_k(z)\}$ мероморфных функций с равномерно ограниченными характеристиками необходимо и достаточно*, чтобы выполнялись следующие условия:

* Определение равномерной сходимости для последовательностей мероморфных функций внутри круга $|z| < 1$ остаются по форме таким же, как и для аналитических функций, если только расстояние измерять в сферической метрике.

I. Для множества $\{\alpha_{kj}\}$ всех нулей функций $\{f_k(z)\}$ выполняется условие I теоремы 2 и подобное же условие выполняется для множества $\{\beta_{kj}\}$ всех полюсов функций $\{f_k(z)\}$.

II. Имеет место условие II теоремы 2.

III. Существует конечный предел выражения

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \left\{ \lim_{r \rightarrow 1} \int_0^{2\pi} \ln |f_k(re^{i\theta})| d\theta - \pi \sum_j (1 - |\alpha_{kj}|^2) + \pi \sum_j (1 - |\beta_{kj}|^2) \right\}.$$

IV. Сходится по мере на $(0, 2\pi)$ последовательность $\left\{ \int_0^\theta \Psi_k^*(t) dt \right\}$, где

$$\Psi_k(\theta) = \lim_{r \rightarrow 1} \int_0^\theta \ln |f_k(re^{i\theta})| d\theta - \pi \sum_{0 < \arg \alpha_{kj} \leq \theta} (1 - |\alpha_{kj}|^2) + \pi \sum_{0 < \arg \beta_{kj} \leq \theta} (1 - |\beta_{kj}|^2). \quad (5)$$

При выполнении условий теоремы предел (III) будет равен аналогичному выражению, составленному для функции $f(z) = \lim_{k \rightarrow \infty} f_k(z)$.

Как известно, мероморфные в круге $|z| < 1$ функции $f_k(z)$ с ограниченной характеристикой допускают представление

$$f_k(z) = e^{i\gamma_k} \frac{b_k(z, \alpha_k)}{b_k(z, \beta_k)} \exp \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i\theta} + z}{e^{i\theta} - z} d\lambda_k(\theta),$$

где $b_k(z, \alpha_k)$ и $b_k(z, \beta_k)$ — произведения Бляшке, составленные соответственно для нулей и полюсов $f_k(z)$; при этом оказывается, что $\lambda_k(\theta) =$

$$= \lim_{r \rightarrow 1} \int_0^\theta \ln |f_k(re^{it})| dt. \quad \text{Поэтому знание параметрических представлений}$$

функций последовательности $\{f_k(z)\}$ позволяет сразу же заключать по теореме 4, сходится ли данная последовательность равномерно внутри $|z| < 1$ или нет, а также находить параметрическое представление функции $f(z) = \lim_{k \rightarrow \infty} f_k(z)$.

В наших предыдущих статьях ⁽³⁾ было установлено, что сходимость по мере на множестве E граничных значений $\{f_k(e^{i\theta})\}$ последовательности $\{f_k(z)\}$ аналитических в $|z| < 1$ функций класса D^* с равностепенно

абсолютно непрерывными интегралами $\left\{ \int_0^{2\pi} \ln^+ |f_k(e^{i\theta})| d\theta \right\}$ имеет место тогда

и только тогда, когда внутри $|z| < 1$ последовательность $\{f_k(z)\}$ равномерно сходится, а на множестве E модуль граничных значений предельной функции $|f(e^{i\theta})|$ не понижается в указанном точно в этих теоремах смысле по сравнению с модулями $\{|f_k(e^{i\theta})|\}$ граничных значений функций $\{f_k(z)\}$. Теперь у нас появляется возможность выразить содержащиеся в упомянутых теоремах требования только в терминах, связанных с распределением нулей функций и значениями модулей функций вблизи границы, не привлекая при этом в явной форме информацию о сходимости последовательности $\{f_k(z)\}$ внутри $|z| < 1$ и о свойствах модуля граничных значений предельной функции. Мы ограничимся приведением лишь одной из формулировок получающихся таким образом теорем, которая соответствует теореме 3" из ^(3г). По ее образцу могут быть сформулированы аналоги других теорем.

* Класс D введен В. И. Смирновым ⁽²⁾; по поводу свойств этого класса см ⁽¹⁾.

Теорема 5. Пусть для последовательности $\{f_k(z)\}$ аналитических в $|z| < 1$ функций класса D выполнены условия:

A. $\left\{ \int_0^\varphi \ln^+ |f_k(e^{i\theta})| d\theta \right\}$, $0 < \varphi < 2\pi$, $k = 1, 2, \dots$, есть последовательность равномерно абсолютно непрерывных функций.

B. $\lim_{k \rightarrow \infty} \left[\lim_{r \rightarrow 1} \int_0^{2\pi} \ln |f_k(re^{i\theta})| d\theta - \pi \sum_j (1 - |\alpha_{kj}|^2) \right] = -\infty$.

Тогда последовательность $\{f_k(e^{i\theta})\}$ сходится по мере на E тогда и только тогда, когда последовательность $\{|f_k(e^{i\theta})|\}$ сходится на E по мере к 0.

Предположим:

C. Условие B не выполняется.

Тогда для сходимости $\{f_k(e^{i\theta})\}$ на E по мере необходимо и достаточно, чтобы: 1) выполнялись условия I—IV теоремы 2, обеспечивающие равномерную сходимость последовательности $\{f_k(z)\}$ внутри $|z| < 1$; 2) на множестве E почти всюду имело место равенство

$$\overline{\lim} |f_k(e^{i\theta})| = \exp \psi'(\theta), \quad \text{где } \psi(\theta) = \lim_{k \rightarrow \infty} \psi_k^*(\theta),$$

$\psi_k^*(\theta)$ получают нормированием (2') функций $\psi_k(\theta)$, определяемых формулой (2). Для функций, допускающих представление (3), определение $\psi_k^*(\theta)$ дается в (4).

Следующая теорема сводит условие 2, дающее связь между $|f(e^{i\theta})|$ — модулем граничных значений $f(z)$ — и $\overline{\lim}_{k \rightarrow \infty} |f_k(e^{i\theta})|$, к более простым.

Теорема 6. Пусть для последовательности $\{f_k(z)\}$ аналитических в $|z| < 1$ функций выполняются условия A и C теоремы 5 и последовательность $\{|f_k(e^{i\theta})|\}$ сходится на E по мере.

Тогда сходимость последовательности $\{f_k(e^{i\theta})\}$ на E по мере возможна тогда и только тогда, когда выполняются условия I—IV теоремы 2 для всякого подмножества $E_0 \subset E$, на котором $\lim_{k \rightarrow \infty} |f_k(e^{i\theta})| \geq r_0$, для любых заранее заданных чисел $\varepsilon > 0$, $\delta > 0$ можно найти конечную систему

интервалов $\Delta = \sum_{i=1}^n \Delta_i$, покрывающую множество E_0 с точностью по мере $< \delta$ такую, что с некоторого номера $K = K(\varepsilon, \delta)$ будем

одновременно иметь: а) $\sum_{\arg \alpha_{kj} \in \Delta} (1 - |\alpha_{kj}|) < \varepsilon$; б) $\int_{\Delta} \ln^+ \frac{r_0}{|f_k(e^{i\theta})|} d\theta < \varepsilon$;

с) $\lim_{r \rightarrow 1} \int_{\Delta} \ln |f_k(re^{i\theta})| d\theta - \int_{\Delta} \ln |f_k(e^{i\theta})| d\theta < \varepsilon$.

Заметим, что условие с) означает, что $\text{Var}_{\Delta} \omega_k(\theta) < \varepsilon$, где $\omega_R(\theta)$ — невозрастающая сингулярная функция, фигурирующая в представлении И. Смирнова функций $f_k(z)$, входящих в класс D .

Московский геолого-разведочный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
25 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, изд. 2-е, — Л., 1950. ² В. И. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. VII, Отд. матем. и естеств. наук, № 3 (1932). ³ Г. Ц. Тумаркин, а) ДАН, 83, № 5, 655 (1952); б) ДАН, 98, № 5, 739 (1954); в) Уч. зап. Владимирск. пед. инст., в. II, физ.-матем. сер., 16 (1956); г) Тр. Моск. геол.-развед. инст. им. С. Орджоникидзе, 36, разведочн. геофиз., 154 (1959); д) ДАН, 99, № 1 (1959).

Академик АН АрмССР А. Л. ШАГИНЯН

О НЕКОТОРЫХ НЕРАВЕНСТВАХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯХ В ТЕОРИИ ФУНКЦИЙ

В заметке мы указываем предельный порядок убывания мероморфных функций, при приближении к границе по внутренней совокупности (см. также ⁽¹⁾).

Пусть $f(z)$ мероморфна в $|z| < 1$; $\{a_k\}$ — совокупность нулей, $\{b_k\}$ — совокупность полюсов функции $f(z)$, причем $|a_1| \leq |a_2| \leq \dots$; $|b_1| \leq |b_2| \leq \dots$

Обозначим через L произвольную открытую дугу Жордана с началом в $z = 0$, идущую к границе $|z| = 1$. Любую связную часть L , примыкающую к $z = 0$, будем считать спрямляемой.

Во избежание несущественных осложнений требуем, чтобы на L $|z|$ не убывал. Возьмем на дуге L произвольную совокупность точек E . Пусть $E(r)$ — часть этой совокупности в круге $|z| \leq r$, измеримая вдоль L . Ставится задача об оценке сверху мероморфной в единичном круге функции $f(z)$ посредством среднего значения $\lg |f(z)|$ на совокупности E .

Неравенство I. Пусть $\omega(|t|)$ — произвольная ограниченная ($\omega(|t|) \leq 1$) * неотрицательная функция комплексного аргумента t , определенная для точек $t \in E$, и

$$\int_E \frac{\omega(|t|) d|t|}{1-|t|} < \infty, \quad (1)$$

а $\rho > 0$ — произвольное число, отличное от чисел $\{b_n\}$; обозначим через $|b_{m-1}|$ число из $\{b_n\}$, удовлетворяющее неравенству $|b_{m-1}| < \rho < |b_m|$. Тогда в круге $|z| \leq \rho$ имеет место неравенство

$$\lg |z^{-\lambda} f(z) (z - b_1) \dots (z - b_{m-1})| < A(r - |z|) \int_{E[r-\frac{1}{\vartheta}(1-r)]} \omega(|t|) \lg |f(t)| d|t| + BT(r) + \frac{T(\eta\rho)}{\lg \eta} \lg \frac{1}{r^2(r-\rho)}, \quad (2)$$

где ϑ и η — произвольные числа, удовлетворяющие неравенствам $0 < \vartheta < 1$, $\eta > 1$, $\eta\rho < 1$. Постоянные A и B определяются равенствами

$$A = \begin{cases} \frac{1}{24} \text{ при } I = \int_E \omega(|t|) \lg |f(t)| d|t| > 0; \\ \left[24 + 32 \int_E \frac{\omega(|t|)}{1-|t|} d|t| + 16 \lg \frac{1}{\vartheta} \right]^{-1} \text{ при } I < 0; \end{cases}$$

$$B = \max \left\{ \frac{4}{|b_m| - |b_{m-1}|}; \frac{2}{r - \rho} \right\};$$

λ — порядок нуля ($\lambda > 0$) либо полюса ($\lambda < 0$) функции $f(z)$ в начале координат; $T(r)$ — характеристическая функция.

Заметим, что число полюсов $\{b_k\}$ в круге радиуса ρ не больше чем $T(\eta\rho)/\lg \eta$, где $\eta > 1$, $\eta\rho < 1$.

* В заметке ⁽¹⁾ мы считали $\omega(t)$ неубывающей и непрерывной. Эти требования излишни

Из основного неравенства (2) вытекает

Теорема 1. Если $f(z) \not\equiv 0$ — мероморфная в $|z| < 1$ функция, то

$$\overline{\lim}_{r \rightarrow 1} \left\{ \int_{E(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| |d|t| / T[r + \vartheta(1-r)] \right\} > -\infty. \quad (3)$$

Если же для произвольной $f(z)$

$$\lim_{r \rightarrow 1} \left\{ \int_{E(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| |d|t| / T[r + \vartheta(1-r)] \right\} = -\infty, \quad (4)$$

то $f(z) \equiv 0$.

При выполнении (4) для разности $f(z) = f_1(z) - f_2(z)$ двух мероморфных функций $f_1(z)$ и $f_2(z)$ следует $f_1(z) \equiv f_2(z)$.

Неравенство (4) точное в классе всевозможных мероморфных функций. В самом деле, пусть E лежит на дуге L внутри угла $\frac{1}{2}\pi + \delta < \arg(z-1) < \frac{3}{2}\pi - \delta$ и удовлетворяет вместо (4) условию

$$\int_E \frac{\omega(|t|)}{1-|t|} |d|t| = \infty.$$

Тогда для функции $f_0(z) = 2e^{\frac{1}{z-1}}$ будем иметь $T(r) \propto \text{const}$, и поэтому

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 1} \left\{ \int_{E(r)} \omega(|t|) \lg |f_0(t)| |dt| / T[r + \vartheta(1-r)] \right\} = \\ = -\lim_{r \rightarrow 1} \left\{ \int_E \frac{\omega(|t|)}{1-|t|} |dt| / \text{const} \right\} = -\infty. \end{aligned}$$

Однако $f_0(z) \not\equiv 0$. Это показывает, что в условии (4) порядок убывания $\omega(|t|)$, определяемый неравенством (1), точный.

В (4) и в знаменателе фигурирует предельно точное выражение в том смысле, что если $\omega(|t|)$ удовлетворяет (1) и $\mu(r)$ — положительная функция, сколь угодно медленно стремящаяся к нулю при $r \rightarrow 1$, то из условий

$$\lim_{r \rightarrow 1} \left\{ \int_{E(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| |d|t| / \mu(r) T[r + \vartheta(1-r)] \right\} = -\infty \quad (5)$$

не следует $f \equiv 0$.

В самом деле, рассматривая опять случай функции $f_0(z) \equiv 2e^{1/(z-1)}$ и E на дуге L внутри угла $\frac{1}{2}\pi + \delta < \arg(z-1) < \frac{3}{2}\pi - \delta$, $\delta > 0$, мы удовлетворим равенству (5) и, однако, $f_0(z) \not\equiv 0$.

Пусть Ω — произвольная совокупность с положительной плоской мерой внутри $|z| < 1$. Тогда, если функция $\omega(|t|) \geq 0$ удовлетворяет условию

$$\iint_{\Omega} \frac{\omega(|t|)}{1-|t|} d\sigma_t < \infty, \quad (6)$$

то при обозначениях, фигурирующих в неравенстве I, имеет место:

Неравенство II.

$$\begin{aligned} & \lg |z^{-\lambda} f(z)(z-b_1) \dots (z-b_{m-1})| \leq \\ & \leq A'(r-|z|) \iint_{\Omega[r-\vartheta(1-r)]} \omega(|t|) \lg |f(t)| d\sigma_t + BT(r) + \frac{T(\eta r)}{\lg \eta} \lg \frac{1}{r^2(r-\rho)}, \quad (7) \end{aligned}$$

где

$$A' = \begin{cases} \frac{1}{24 \pi l. \Omega} & \text{при } I = \iint_{\Omega(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d\sigma_t > 0, \\ \left[48 \pi^2 + 32 \iint_{\Omega} \frac{\omega(|t|)}{1-|t|} d\sigma_t + 32 \pi \lg \frac{1}{9} \right]^{-1} & \text{при } I < 0; \end{cases}$$

B, r, η, ϑ — те же, что и в неравенстве I.

Отсюда:

Теорема 2. Если $f(z) \not\equiv 0$ — функция, мероморфная в круге $|z| < 1$, то

$$\lim_{r \rightarrow 1} \left\{ \iint_{\Omega(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d\sigma_t / T[r + \vartheta(1-r)] \right\} > -\infty. \quad (8)$$

Если же для произвольной мероморфной $f(z)$

$$\lim_{r \rightarrow 1} \left\{ \iint_{\Omega(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d\sigma_t / T[r + \vartheta(1-r)] \right\} = -\infty, \quad (9)$$

то $f(z) \equiv 0$. Эти условия также точны.

Рассмотрим теперь мероморфную на всей плоскости функцию $f(z)$. Пусть L — некоторая бесконечная дуга Жордана, соединяющая начало 0 с $z = \infty$. Будем считать $|z|$ неубывающей на L . Предполагаем любую конечную часть L , примыкающую к $z = 0$, спрямляемой. Пусть E — произвольная совокупность на L , измеряемая вдоль L ; $E(r)$ — порция совокупности E в $|z| \leq r$. Возьмем произвольное число $\rho \neq |b_n|, n = 1, 2, \dots$. Пусть m таково, что $|b_{m-1}| < \rho < |b_m|$.

Неравенство III. При $\omega(|t|) \geq 0$, удовлетворяющей условию

$$\int_E \omega(|t|) d|t| < \infty, \quad (10)$$

для любой мероморфной в $|z| < \infty$ функции $f(z)$ и $|z| < \rho < r$

$$\begin{aligned} & \lg |z^{-\lambda} f(z)(z-b_1) \dots (z-b_{m-1})| \leq \\ & \leq \frac{A'}{r} \int_{E(\vartheta r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d|t| + B'T(r) + C(\rho), \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$A' = \begin{cases} \left[20 \int_{E(\vartheta r)} \omega(|t|) d|t| \right]^{-1} & \text{при } I = \int_{E(\vartheta r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d|t| > 0, \\ \frac{\vartheta(r-|z|)}{20r} \left[\int_E \omega(|t|) d|t| \right]^{-1} & \text{при } I < 0, \end{cases}$$

$$0 < \vartheta < 1, \vartheta r > \rho, B' = \max \left\{ \frac{1}{2}; \frac{4|b_m|}{|b_m| - |b_{m-1}|} \right\}.$$

Из неравенства III следует

Теорема 3. Для произвольной мероморфной функции $f(z) \not\equiv 0$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left\{ \int_{E(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d|t| / rT(\eta r) \right\} > -\infty, \quad \eta > 1. \quad (12)$$

Если же

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left\{ \int_{E(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d|t| / rT(\eta r) \right\} = -\infty, \quad (13)$$

то $f(z) \equiv 0$.

На примере частных функций доказывается предельная точность условий (10), (12) и (13).

Если теперь $f(z)$ мероморфна, а Ω — произвольная измеримая двумерная совокупность на z -плоскости, то устанавливается:

Неравенство IV. При $\omega(t) \geq 0$, удовлетворяющем условию

$$\iint_{\Omega} \omega(|t|) d\sigma_t < \infty, \quad (14)$$

в круге $|z| < \rho < r$

$$\begin{aligned} & \lg |z^{-\lambda} f(z) (z - b_1) \dots (z - b_{m-1})| \leq \\ & \leq \frac{A'}{r} \iint_{\Omega(\vartheta r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d\sigma_t + B'T(r) + C'(\rho), \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$A' = \begin{cases} \left[20 \iint_{\Omega(\vartheta r)} \omega(|t|) d\sigma_t \right]^{-1} & \text{при } I = \iint_{\Omega(\vartheta r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d\sigma_t > 0, \\ \frac{\vartheta(r - \rho)}{20r} \frac{1}{\iint_{\Omega} \omega(|t|) d|t|} & \text{при } I < 0, \end{cases}$$

$C'(\rho)$ — постоянное, зависящее только от ρ .

Из (15) следует

Теорема 4. Если $f(z) \not\equiv 0$ — мероморфная на z -плоскости, то

$$\overline{\lim}_{r \rightarrow \infty} \left\{ \iint_{\Omega(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d\sigma_t / rT(\eta r) \right\} > -\infty. \quad (16)$$

Если же

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left\{ \iint_{\Omega(r)} \omega(|t|) \lg |f(t)| d\sigma_t / rT(\eta r) \right\} = -\infty, \quad (17)$$

то $f(z) \equiv 0$.

На примере частных функций доказывается точность условий (14), (16) и (17) в классе всевозможных мероморфных функций.

Институт математики и механики
Академии наук АрмССР

Поступило
1 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Л. Шагинян, Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем. наук, 12, № 1 (1959).

И. В. ВОЛКОВ, В. Ф. ЕСИПОВ и П. В. ЩЕГЛОВ

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИНЦИПА КОНТАКТНОГО
ФОТОГРАФИРОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СЛАБЫХ СВЕТОВЫХ
ПОТОКОВ

(Представлено академиком А. И. Бергом 13 VII 1959)

Решение ряда астрономических и геофизических задач требует исследования спектров весьма слабых объектов. При изучении спектров слабых звезд, туманностей и ночного неба приходится вести фотографирование с многочасовыми экспозициями. Поэтому повышение чувствительности приемников излучения позволяет сократить время экспозиции и изучать слабые детали, которые обычными методами не могут быть обнаружены.

Одним из методов интенсификации изображений является применение электронно-оптических преобразователей (^{1, 2}). В случае использования обычных электронно-оптических преобразователей изображение с экрана прибора перебрасывается на фотоэмульсию при помощи оптической системы; при этом даже весьма светосильные объективы собирают не более 10 % света, излучаемого экраном (³).

Для того чтобы использовать полностью весь свет, нужно привести фотоэмульсию в оптический контакт с флуоресцирующим экраном преобразователя. Для сохранения высокой разрешающей способности прибора расстояние между экраном и эмульсией должно быть весьма малым. Впервые электронно-оптические преобразователи для контактного фотографирования были применены В. И. Красовским (⁴).

В 1958 г. был изготовлен усовершенствованный прибор для контактного фотографирования слабосветящихся объектов — фотоконтактная трубка. Она состоит из вакуумного баллона, в котором смонтирован полупрозрачный фотокатод, электронная оптика и флуоресцирующий экран. Последний нанесен на слюдяную пластинку толщиной 20—30 μ , являющуюся задней стенкой прибора. К этой пластинке прижимается фотоэмульсия; вакуум в приборе сохраняется длительное время.

Для приведения фотоэмульсии в оптический контакт со слюдяной пластинкой, на которую нанесен экран, применялась иммерсионная среда с показателем преломления, близким к показателю преломления слюды. Фотоэмульсия, нанесенная на гибкую подложку (кинопленка), механически прижималась к экрану.

При конструировании прибора сложной оказалась задача устранения засветок. Для снижения холодной эмиссии фотокатода была применена электронная оптика с уменьшенным градиентом поля вблизи катода.

Фотоконтактная трубка с кислородно-цезиевым фотокатодом была использована для фотографирования спектров свечения ночного неба в области 0,8—1,2 μ . Использовался спектрограф СП-50, направленный на север под углом 30° к горизонту. Дисперсия спектрографа с учетом электронно-оптического увеличения фотоконтактной трубки была 100 Å/мм. Фотокатод трубки охлаждался сухой углекислотой. Источник высокого напряжения для питания трубки стабилизировался. Фотографирование велось на под-

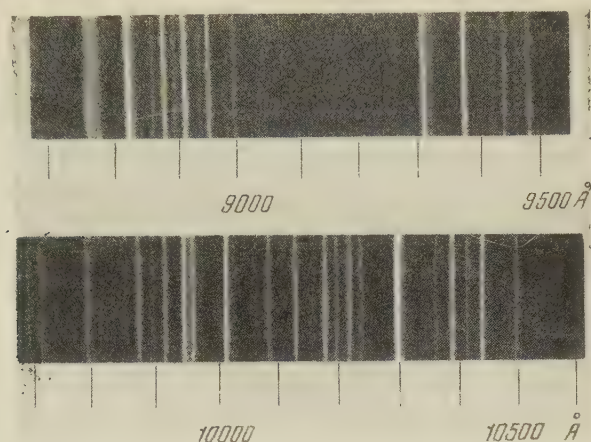


Рис. 1. Спектр свечения ночного неба в области 0,9—1,0 μ , полученный с помощью фотосконтатной трубки

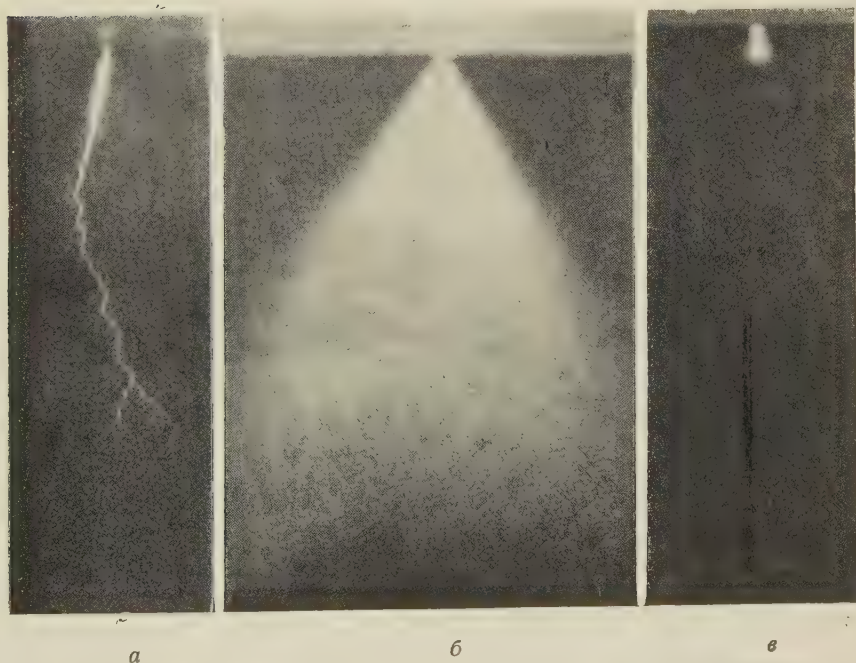


Рис. 2. Различные формы разряда, инициированные на полусферическом закруглении стержня, высовывающегося из цилиндра с $d = 444$ мм, $H = 2,5$ м, диаметр полусферы $2r_0 = 8$ мм, напряжение $U = 1048$ кв. а — $l = 9$ мм, б — $l = 11,5$ мм, в — $l = 19,0$ мм

222

свеченной пленке типа ДН ⁽⁵⁾. Экспозиции достигали 4 час.; при такой экспозиции не обнаруживалось даже следов холодной эмиссии. На рис. 1 приведены спектры свечения ночного неба в области 0,9 и 1,0 μ , полученные с экспозицией в 4 часа.

Сравнение спектров ночного неба, полученных при помощи фотоконтактной трубки и обычного электронно-оптического преобразователя с перебрасывающей оптикой, показало, что выигрыш в чувствительности при контактном фотографировании в 10 раз выше, чем при обычном фотографировании. Разрешающая способность фотоконтактной трубки при фотографировании около 20 штрихов на миллиметр при полезном размере экрана 10 мм. В этом отношении фотоконтактная трубка представляет известные преимущества по сравнению с многокаскадными электронно-оптическими преобразователями ⁽²⁾.

Возможно изготовление фотоконтактной трубки с экраном, большим 10 мм. При этом нужно применять более толстую слюдяную пластинку, и разрешающая способность прибора упадет, так что суммарное число разрешаемых экраном элементов изображения может уменьшиться. Для ряда спектроскопических работ экран размером в 10 мм вполне достаточен.

Государственный астрономический институт
им. П. К. Штернберга

Поступило
6 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Калинин, В. И. Красовский, В. Б. Никонов, Изв. Крымск.-астр. обс., 6, 119 (1951). ² M. A. Tuve, W. K. Ford jr, J. S. Hall, W. A. Baum, Publ. Astr. Soc. Pac., 70, № 417, 592 (1958). ³ П. В. Щеглов, Астр. журн., 35, в. 4, 651 (1958). ⁴ V. I. Grassevsky, Trans. Intern. Astr. Union, 9, 693, Cambridge (1957). ⁵ Т. М. Мулярчик, К. И. Петрова, Астр. журн., 34, 102 (1957).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. С. БУЛДЫРЕВ

**ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ТОЧНЫХ РЕШЕНИЙ НЕСТАЦИОНАРНЫХ
ЗАДАЧ ДИФРАКЦИИ В ОКРЕСТНОСТИ ВОЛНОВЫХ ФРОНТОВ**

(Представлено академиком В. И. Смирновым 9 VII 1959)

Исследование решений нестационарных задач дифракции обычно удается провести лишь в окрестности фронтов возмущения⁽¹⁻⁵⁾. В указанных статьях изучался по существу первый член разложения волнового поля по степеням параметра γ , характеризующего расстояние точки наблюдения от фронта волны. Однако сходимость упомянутых разложений до сих пор подробно не исследовалась. В настоящей заметке доказывается для случая акустических однородных сред, разделенных круговой цилиндрической или сферической границей, что на основании результатов⁽¹⁻³⁾ можно построить ряд по степеням γ , сходящийся в окрестности фронта и представляющий поле в некоторых случаях полностью, а в других с точностью до слагаемого — аналитической функции от координат и времени*. Этим дается обоснование лучевого метода в рассматриваемом классе задач.

1. Точные выражения для волнового поля точечного источника в двухслойной среде с круговой цилиндрической (плоская задача) или сферической (осесимметрическая задача) границей раздела сред имеют вид бесконечных рядов соответственно по $\cos n\theta$ или полиномам Лежандра $P_n(\cos \theta)$ ⁽¹⁾:

$$U(\tau, \rho, \theta) = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} u_n(\tau, \rho) \begin{bmatrix} \cos n\theta \\ P_n(\cos \theta) \end{bmatrix} \right\}, \quad (1)$$

где $\tau > 0$ — безразмерное время; $\rho > 0$ — безразмерное расстояние точки наблюдения от оси цилиндрической или центра сферической поверхности раздела сред и угол θ заключен в интервале $[0, \pi]$. Функции $u_n(\tau, \rho)$ являются аналитическими, за исключением поверхностей цилиндрических или сферических волн: $\rho = \tau + 1 - 2l$, $l = 0, 1, 2, \dots$

Пусть Ω — любая ограниченная область изменения τ и ρ , не содержащая значений τ, ρ , соответствующих: 1) цилиндрическим или сферическим волнам $\rho = \tau + 1 - 2l$; 2) акустическим линиям, построенным по законам геометрической акустики; 3) лучам, встречающим границу раздела сред под углом полного внутреннего отражения или касательным к ней. В ^(2,3) показано, что функции $u_n(\tau, \rho)$ могут быть записаны в виде

$$u_n(\tau, \rho) = I_n(\tau, \rho) + V_n(\tau, \rho) + R_n(\tau, \rho),$$

где $I_n(\tau, \rho)$, $V_n(\tau, \rho)$ и $R_n(\tau, \rho)$ представляются контурными интегралами, причем при $\tau, \rho \in \Omega$ и $n \geq n_0 \sim 15$ вычисление $I_n(\tau, \rho)$ может быть осуществлено по методу перевала, $V_n(\tau, \rho)$ — по вычетам, а $R_n(\tau, \rho)$ допускают оценку

$$|R_n(\tau, \rho)| < e^{-n\Delta}, \quad \Delta > 0, \quad (2)$$

* Метод доказательства распространяется и на другие задачи, в которых точные решения представляются в виде контурных интегралов (например, задача Лемба для неоднородного полупространства ⁽⁴⁾).

равномерную относительно комплексных значений τ и ρ , если только их вещественные части принадлежат Ω и мнимые части достаточно малы.

2. Сформулируем несколько вспомогательных предложений, которые лежат в основе исследования аналитических свойств волнового поля (1).

Пусть $A(n)$, $n = 1, 2, \dots$, — последовательность комплексных чисел такая, что $A(n) = \phi(n)$ и $\phi(z)$ удовлетворяет условию: для любого $\varepsilon > 0$ может быть указано такое $N(\varepsilon)$, что при $|z| > N$ и $|\arg z| < \pi/2$ функция $\phi(z)$ регулярна и $|\phi(z)| < \exp[\varepsilon|z|]$. Легко может быть доказана

Теорема 1. Ряд $\sum_{n=1}^{\infty} A(n) e^{in\gamma}$ сходится при $\text{Im } \gamma > 0$, и его сумма $F(\gamma)$ есть аналитическая функция γ в любой замкнутой области плоскости γ , не пересекающей лучей $\text{Re } \gamma = 2\pi l$, $\text{Im } \gamma < 0$, $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (6).

Неаналитическую часть функции $F(\gamma)$ в окрестности особой точки $\gamma = 0$ позволяет установить следующая теорема:

Теорема 2. Если члены последовательности $A(n)$ при больших n допускают асимптотическое представление

$$A(n) = \frac{1}{n^\beta} \left[\sum_{m=0}^M \frac{a_m}{n^m} + \frac{A_{M+1}(n)}{n^{M+1}} \right], \quad M \geq 0, \quad (3)$$

где β — вещественное число, a_m не зависят от n и выполняются оценки

$$|a_m| < c_1 \sigma^m m!, \quad |A_{M+1}(n)| < c_2 \sigma^{M+1} (M+1)!, \quad (4)$$

в которых $\sigma > 0$ и постоянные c_1, c_2 не зависят от m, M, n , то в круге $|\gamma| < \sigma^{-1}$ имеет место при $\beta = k$, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, равенство

$$F(\gamma) = - (i\gamma)^{k-1} \left[\sum_{m=0}^{-k} (-1)^{m+k} (-m-k)! a_m (i\gamma)^m + \right. \\ \left. + \ln(i\gamma) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a_m}{\Gamma(m+\beta)} (i\gamma)^m \right] + f_1(\gamma)$$

и при $\beta \neq k$ равенство

$$F(\gamma) = - \frac{\pi e^{-i\pi\beta}}{\sin \pi\beta} (i\gamma)^{\beta-1} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a_m}{\Gamma(m+\beta)} (i\gamma)^m + f_2(\gamma),$$

где $f_1(\gamma), f_2(\gamma)$ — аналитические при $|\gamma| < \sigma^{-1}$ функции γ . Отметим, что при $k > 0$ суммирование от 0 до $(-k)$ отсутствует.

3. Исследуем аналитические свойства волнового поля (1). Функция

$$\varphi_1(\tau, \rho, \theta) = \sum_{n=0}^{n_0-1} u_n(\tau, \rho) \left[\frac{\cos n\theta}{P_n(\cos \theta)} \right] + \sum_{n=n_0}^{\infty} R_n(\tau, \rho) \left[\frac{\cos n\theta}{P_n(\cos \theta)} \right]$$

при $\tau, \rho \in \Omega$ в силу конечного числа слагаемых в первой сумме и оценки (2) есть аналитическая функция τ, ρ, θ .

Вычисление $I_n(\tau, \rho)$ и $V_n(\tau, \rho)$ (с последующей заменой $P_n(\cos \theta)$ асимптотическим разложением) позволяет получить при $\tau, \rho \in \Omega$ и $0 < \varepsilon < \theta < \pi - \varepsilon$ (в случае цилиндрической границы $\varepsilon = 0$) формулы

$$I_n(\tau, \rho) \left[\frac{\cos n\theta}{P_n(\cos \theta)} \right] = \sum_k e^{in(\eta_k \pm \theta)} A^{(k)}(n; \tau, \rho, \theta), \quad (5)$$

$$V_n(\tau, \rho) \left[\frac{\cos n\theta}{P_n(\cos \theta)} \right] = \sum_k \exp[in(\chi_k \pm \theta) - e^{i\pi/6} \delta_k n^{1/2}] B^{(k)}(n; \tau, \rho, \theta),$$

в которых суммирование по k выполняется в конечных пределах; $\eta_k, \kappa_k, \delta_k > 0$ — аналитические функции τ, ρ ; $A^{(k)}(n; \tau, \rho, \theta)$ и $B^{(k)}(n; \tau, \rho, \theta)$ аналитические по τ, ρ , образуют последовательность по n с указанными в п. 2 свойствами, причем соответствующие оценки выполняются равномерно относительно комплексных значений τ, ρ, θ , если только их вещественные части принадлежат Ω и промежутку $(\varepsilon, \pi - \varepsilon)$, а мнимые достаточно малы. Формулы (5) и теорема 1 позволяют утверждать, что часть волнового поля, описываемая выражением

$$\sum_{n=n_0}^{\infty} [I_n(\tau, \rho) + V_n(\tau, \rho)] \left[\frac{\cos n\theta}{P_n(\cos \theta)} \right]$$

при $\tau, \rho \in \Omega$ и $0 < \varepsilon < \theta < \pi - \varepsilon$ имеет особенность только при значениях τ, ρ, θ , удовлетворяющих уравнениям

$$\gamma_k \equiv \eta_k - \theta = 0; \quad \mu_k \equiv \kappa_k \pm \theta = 2\pi l, \quad l = 0, 1, 2, \dots^*.$$

В силу $\delta_k > 0$ на поверхностях $\mu_k = 2\pi l$ волновое поле имеет бесконечно дифференцируемую особенность. Геометрические построения позволяют убедиться в том, что поверхности $\mu_k = 2\pi l$ совпадают с построенными по принципу Ферма в областях геометрической тени поверхностями первых вступлений для волн, испытавших различное число отражений и преломлений на границе сред. При дальнейшем распространении эти поверхности переходят в освещенную область. Уравнения $\gamma_k = 0$ описывают фронты отраженных и преломленных волн. Величина $\gamma_k > 0$ дает угловое расстояние между точкой наблюдения и точкой фронта с тем же значением ρ .

4. Выделим особенность волнового поля на фронтах отраженных или преломленных волн.

Члены последовательностей $A^k(n; \tau, \rho, \theta)$, $n = n_0, n_0 + 1, \dots$, имеют асимптотическое представление вида (3) с оценками (4). Пусть τ_0, ρ_0, θ_0 удовлетворяют уравнению $\gamma_K = 0$, где K — одно из значений k . В окрестности τ_0, ρ_0, θ_0 функция

$$w(\tau, \rho, \theta) = \sum_{n=n_0}^{\infty} e^{in\gamma_K} A^{(K)}(n; \tau, \rho, \theta)$$

представима в виде (теорема 2)

$$w(\tau, \rho, \theta) = -\pi \frac{e^{-i\pi\beta}}{\sin \pi\beta} (i\gamma_K)^{\beta-1} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a_m^{(K)}(\tau, \rho, \theta)}{\Gamma(m+\beta)} (i\gamma_K)^m + \varphi_2(\tau, \rho, \theta),$$

где $\varphi_2(\tau, \rho, \theta)$ — аналитическая функция в окрестности τ_0, ρ_0, θ_0 ; β не равно целому числу.

Если окрестность τ_0, ρ_0, θ_0 принадлежит области Ω и промежутку $(\varepsilon, \pi - \varepsilon)$ и в ней ни одна из функций μ_k и γ_k ($k \neq K$) не обращается в нуль, то для волнового поля в рассматриваемой окрестности τ_0, ρ_0, θ_0 может быть, таким образом, написана формула

$$U(\tau, \rho, \theta) = \operatorname{Re} \left[-\frac{\pi e^{-i\pi\beta}}{\sin \pi\beta} (i\gamma_K)^{\beta-1} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a_m^{(K)}(\tau, \rho, \theta)}{\Gamma(m+\beta)} (i\gamma_K)^m + \varphi(\tau, \rho, \theta) \right]. \quad (6)$$

Коэффициенты $a_m^{(K)}(\tau, \rho, \theta)$ подсчитываются последовательным применением метода перевала к вычислению контурных интегралов $I_n(\tau, \rho)$. Радиус сходимости бесконечного ряда определяется величиной σ из (4), наименьшее значение которой зависит от τ_0, ρ_0, θ_0 .

* Прочие соотношения типа $\eta_k + \theta = 2\pi l$, $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, не приводят к значениям τ, ρ, θ , принадлежащим их областям изменения: $\tau > 0$, $\rho > 0$, $0 \leq \theta \leq \pi$.

Ряд в (6) может быть (за исключением точек фронта, соответствующих лучам, нормальным к границе раздела сред) переразложен в сходящийся ряд по степеням расстояния от фронта, измеряемого по геометрическим лучам. Коэффициенты такого ряда естественнее всего находить непосредственной его подстановкой в соответствующее дифференциальное уравнение и граничные условия (лучевой метод (⁷)).

Если $U(\tau, \rho, \theta) \equiv 0$ при $\gamma_K < 0$, то $\text{Re} f(\tau, \rho, \theta) \equiv 0$, и при $\gamma_K > 0$ поле описывается одним бесконечным рядом из (6).

Автор выражает благодарность Г. И. Петрашню за обсуждение вопроса.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
1 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Петрашень, Уч. зап. ЛГУ, № 170 (1953). ² В. С. Булдырев, И. А. Молотков, Уч. зап. ЛГУ, № 246 (1958). ³ И. А. Молотков, Вестн. ЛГУ, № 16 (1958). ⁴ А. С. Алексеев, Уч. зап. ЛГУ, № 246 (1958). ⁵ Н. В. Зволлинский, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 10 (1957); № 1, № 2 (1958). ⁶ E. Lindelöf, Le calcul des résidus et ses applications a la théorie des fonctions, Paris, 1905, p. 109. ⁷ В. М. Бабич, ДАН, 110, № 3 (1956).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Г. А. ГРИНБЕРГ

О ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН НА ПОЛОСЕ
КОНЕЧНОЙ ШИРИНЫ

1. Хотя задача о дифракции электромагнитных волн на идеально проводящей бесконечно тонкой полосе конечной ширины допускает решение по методу разделения переменных, выражающееся через функции Матье, однако получающиеся при этом ряды удобны для численных расчетов лишь при небольших значениях $\gamma = kh$, где k — волновое число, h — ширина полосы. Аналогичная трудность имеет место и при решении этим способом «дополнительной» задачи о дифракции на щели между двумя идеально проводящими полуплоскостями.

Пользуясь предложенным нами новым методом решения задач дифракции электромагнитных волн на плоских идеально проводящих экранах (метод теневых токов ⁽¹⁻³⁾), оказалось возможным свести вопрос о дифракции на щели к решению простых по структуре уравнений Фредгольма второго рода, из которых, в частности, легко находится и асимптотическая форма искомого решения при больших γ . С помощью принципа дополнительности можно далее перейти по известным правилам к решению задачи дифракции на полосе. Однако такой путь приводит к сложным и нелегко поддающимся упрощению и дискуссии формулам. В настоящей работе мы прилагаем к решению этой последней задачи недавно предложенный нами новый метод решения интегральных уравнений типа Фредгольма с ядром, зависящим только от абсолютной величины разности аргументов ⁽⁴⁾, причем, в частности, легко и просто получается асимптотическая форма искомого решения при $\gamma \gg 1$.

2. Заметим прежде всего, что, как показано в ⁽²⁾, п. 5, решение самой общей двухмерной задачи дифракции* для полосы сводится к квадратурам, если известно решение «ключевой» задачи, формулируемой интегральным уравнением (см. ⁽²⁾, (44))

$$\int_0^h j(R, \xi, h) H_0^{(2)}(k|x - \xi|) d\xi = -H_0^{(2)}[k(R + x)], \quad 0 < x < h, \quad R > 0, \quad (1)$$

где $H_0^{(2)}(z)$ — функция Ханкеля; $j(R, \xi, h)$ — плотность токов, наведенных на полосе под действием расположенного на расстоянии R от края $\xi = 0$ полосы и параллельного ему единичного линейного тока, а также решение уравнения

$$\int_0^h j_2(\xi, h) H_0^{(2)}(k|x - \xi|) d\xi = Ae^{-ikx} + Be^{ikx}, \quad 0 < x < h, \quad (2)$$

где A и B — произвольные постоянные.

Нетрудно видеть, что если найдено общее решение уравнения (1) при любом $R > 0$, то решение уравнения (2) получается из него простым пре-

* Т. е. когда внешнее поле не зависит от координаты, параллельной ребрам полосы.

дельным переходом. Действительно, считая в (1) R стремящимся к бесконечности и замечая, что

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \sqrt{R} e^{ikR} H_0^{(2)} [k(R+x)] = \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{i\pi/4 - ikx},$$

видим, что решением интегрального уравнения

$$\int_0^h j_2'(\xi, h) H_0^{(2)}(k|x-\xi|) d\xi = e^{-ikx}, \quad 0 < x < h, \quad (3)$$

является функция*

$$j_2'(\xi, h) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-i\pi/4} \lim_{R \rightarrow \infty} \sqrt{R} e^{ikR} j(R, \xi, h), \quad 0 < \xi < h. \quad (4)$$

Далее, заменяя в (3) x на $x_1 = h - x$, $0 < x_1 < h$, а переменную интегрирования — на $(h - \xi)$, получим соотношение

$$\int_0^h e^{ikh} j_2'(h - \xi, h) H_0^{(2)}(k|x - \xi|) d\xi = e^{ikx}, \quad 0 < x < h, \quad (5)$$

которое вместе с (3) и (4) показывает, что решение уравнения (2) имеет вид

$$j_2(\xi, h) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-i\pi/4} \left\{ A \lim_{R \rightarrow \infty} e^{ikR} \sqrt{R} j(R, \xi, h) + \right. \\ \left. + B e^{ikh} \lim_{R \rightarrow \infty} e^{ikR} \sqrt{R} j(R, h - \xi, h) \right\}. \quad (6)$$

Таким образом, для решения в квадратурах самой общей двумерной задачи дифракции на полосе требуется только нахождение решения ключевого уравнения (1).

3. Переходя к решению уравнения (1), отметим прежде всего, что если заменить в нем x на $x_1 = h - x$ и ξ на $(h - \xi)$, то получим соотношение

$$\int_0^h j(R, h - \xi, h) H_0^{(2)}(k|x - \xi|) d\xi = -H_0^{(2)}[k(R + x_1)], \quad 0 < x < h, \quad (7)$$

которое понадобится нам в дальнейшем.

Заметим далее, что при $h = \infty$, т. е. когда полоса обращается в полуплоскость, решение соответствующего уравнения

$$\int_0^\infty j(R, \xi, \infty) H_0^{(2)}(k|x - \xi|) d\xi = -H_0^{(2)}[k(R + x)], \quad 0 < x < \infty, R > 0, \quad (8)$$

известно и равно (см. (1), (18))

$$j(R, \xi, \infty) = -\frac{e^{-ik(R+\xi)} \sqrt{R}}{\pi(R+\xi) \sqrt{\xi}}, \quad \xi > 0, \quad R > 0. \quad (9)$$

* Ср. в связи с этим (3), § 1, формулы (3) и (4).

Переписывая (8) для значений $0 < x < h$ таким образом:

$$\int_0^h j(R, \xi, \infty) H_0^{(2)}(k|x - \xi|) d\xi =$$

$$= -H_0^{(2)}[k(R+x)] - \int_0^\infty j(R, t+h, \infty) H_0^{(2)}[k(t+x_1)] dt,$$

$$0 < x < h, \quad R > 0, \quad (10)$$

и учитывая формулы (1) и (7), видим, что должна иметь место связь

$$j(R, \xi, \infty) = j(R, \xi, h) + \int_0^\infty j(R, t+h, \infty) j(t, h-\xi, h) dt. \quad (11)$$

Это — интегро-функциональное уравнение для функции $j(R, \xi, h)$. Подставляя в него значение (9) величины $j(R, \xi, \infty)$, вводя безразмерные переменные $r = R/h$, $\eta = \xi/h$, $\zeta = t/h$, $\eta_1 = 1 - \eta$ и новую функцию $u(r, \eta) = -\pi h j(R, \xi, h)$, получим:

$$u(r, \eta) = \frac{V\bar{r} e^{-i\gamma(r+\eta)}}{(r+\eta)\sqrt{\eta}} + \frac{V\bar{r} e^{-i\gamma(r+1)}}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-i\gamma\zeta} u(\zeta, \eta_1) d\zeta}{(r+\zeta+1)V\sqrt{1+\zeta}}, \quad 0 < \eta < 1. \quad (12)$$

Замена η на η_1 дает

$$u(r, \eta_1) = \frac{V\bar{r} e^{-i\gamma(r+\eta_1)}}{(r+\eta_1)V\sqrt{\eta_1}} + \frac{V\bar{r} e^{-i\gamma(r+1)}}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-i\gamma\zeta} u(\zeta, \eta) d\zeta}{(r+\zeta+1)V\sqrt{1+\zeta}}, \quad 0 < \eta < 1. \quad (13)$$

Складывая и вычитая уравнения (12) и (13) и полагая

$$v_\pm(r, \eta) = e^{i\gamma r} [u(r, \eta) \pm u(r, \eta_1)] / \sqrt{r},$$

придем к двум независимым интегральным уравнениям для функций $v_\pm(r, \eta)$;

$$v_\pm(r, \eta) = \left[\frac{e^{-i\gamma\eta}}{(r+\eta)\sqrt{\eta}} \pm \frac{e^{-i\gamma\eta_1}}{(r+\eta_1)V\sqrt{\eta_1}} \right] \pm$$

$$\pm \frac{e^{-i\gamma}}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-2i\gamma\zeta} V\sqrt{\zeta}}{(r+\zeta+1)V\sqrt{1+\zeta}} v_\pm(\zeta, \eta) d\zeta, \quad 0 < \eta < 1. \quad (14)$$

Уравнения (14) совпадают по типу с уравнениями (56) статьи (3) для функций $\psi_\pm(r)$ *. Однако физический смысл обеих этих пар функций совершенно различен, ибо в то время как величины $\psi_\pm(r)$ связаны с распределением по проводящим полуплоскостям токов, возникающих под действием некоторого заданного внешнего поля, функции $v_\pm(r, \eta)$ показывают, как зависят токи, наведенные в фиксированных точках η и η_1 полосы, от местоположения r вызывающего их линейного тока.

Заметим еще, что уравнения (14) могут быть записаны как уравнения с симметричными ядрами для функций $\chi_\pm(r, \eta) = v_\pm(r, \eta) \varphi(r)$, где $\varphi(r) = e^{-i\gamma r} \left(\frac{r}{1+r} \right)^{1/4}$, причем**

* Небольшое отличие в виде ядер уравнений (14) и уравнений для функций $\psi_\pm(r)$ получилось из-за того, что в данной работе за масштабную единицу выбрана полная ширина полосы h , тогда как при выводе уравнений (56) статьи (3) для функций $\psi_\pm(r)$ за единицу была выбрана полуширина ее a . Если в обоих случаях пользоваться одной и той же единицей длины, то указанное различие исчезает.

** Аналогичным образом преобразуются в уравнения с симметричными ядрами уравнения (56), а также (42) статьи (3).

$$\chi_{\pm}(r, \eta) = \left[\frac{e^{-i\gamma\eta}}{(r+\eta)\sqrt{\eta}} \pm \frac{e^{-i\gamma\eta_1}}{(r+\eta_1)\sqrt{\eta_1}} \right] \varphi(r) \pm \pm \frac{e^{-i\gamma}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varphi(r)\varphi(\xi)}{r+\xi+1} \chi_{\pm}(\xi, \eta) d\xi. \quad (15)$$

Полученные уравнения, пригодные для нахождения искомого решения при любых значениях γ , в частности весьма удобны для получения асимптотической формы его при $\gamma \gg 1$. Так, пользуясь для этого уравнением (12), решая его по методу последовательных приближений, за первое из которых $u_1(r, \eta)$ принимаем свободный член в формуле (12), так что

$$u_1(r, \eta) = \frac{\sqrt{r} e^{-i\gamma(r+\eta)}}{(r+\eta)\sqrt{\eta}}, \quad 0 < \eta < 1, \quad (16)$$

и составляя далее разности

$$u_{n+1}(r, \eta) - u_n(r, \eta) = \frac{\sqrt{r} e^{-i\gamma(r+1)}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-i\gamma\xi} [u_n(\xi, \eta_1) - u_{n-1}(\xi, \eta_1)] d\xi}{(r+\xi+1)\sqrt{1+\xi}}, \quad 0 < \eta < 1, \quad (17)$$

где $n = 1, 2, \dots$ и $u_0(\xi, \eta_1) = 0$, легко убедиться в том, что каждая следующая разность будет всегда величиной порядка по крайней мере $1/\sqrt{\gamma}$ (если не $1/\gamma$) по сравнению с предыдущей. Выполняя соответствующие вычисления и сохраняя при выкладках члены до $O(\gamma^{-2})$ включительно, получим следующие формулы*:

$$u_2(r, \eta) - u_1(r, \eta) = \frac{\sqrt{r} e^{-i\gamma(r+\eta_1)}}{(r+\eta)\sqrt{\eta_1}} [a(\eta_1) - a(r+1)]; \quad (18)$$

$$u_3(r, \eta) - u_2(r, \eta) = a(\eta_1) [a(\eta_1) - a(r+1)] u_1(r, \eta); \quad (19)$$

$$u_4(r, \eta) - u_3(r, \eta) = O(\gamma)^{-5/2}; \quad (20)$$

$$a(\rho) = e^{-i\gamma} \left[M(\rho) - \frac{ie^{i\pi/4}}{\sqrt{2\pi\gamma}} \left(1 + \frac{i}{8\gamma} \right) \right]; \quad (21)$$

$$M(\rho) = \rho e^{2\gamma\rho i} \int_0^{\infty} e^{-2i\rho t} e^{it} H_0^{(2)}(t) dt, \quad (22)$$

которыми поставленная задача в указанном приближении и решается**.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
3 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Гринберг, ЖТФ, 27, в. 11, 2595 (1957). ² Г. А. Гринберг, ЖТФ, 28, в. 3, 542 (1958). ³ Г. А. Гринберг, ЖТФ, 28, в. 3, 555 (1958). ⁴ Г. А. Гринберг, ДАН, 128, № 3 (1959).

* Проведение вычислений до членов более высокого порядка малости относительно $\gamma^{-1/2}$ не представляет никаких принципиальных трудностей.

** Заметим, что при $\rho \geq 1$ и $\gamma \rightarrow \infty$ имеет место соотношение $M(\rho) = \frac{ie^{i\pi/4}}{\sqrt{2\pi\gamma}} \left[1 + \frac{i}{4\gamma} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} \right) \right] + \frac{O(1)}{\gamma^{5/2}}$.

М. С. ПЕСИН и И. Л. ФАБЕЛИНСКИЙ

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЛИНИИ РЕЛЕЯ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГИПЕРЗВУКА В ЖИДКОСТЯХ С БОЛЬШОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 6 VII 1959)

1. В предшествующих работах (¹⁻⁴) была доказана эффективность применения оптического метода исследования тонкой структуры линии Релея для изучения распространения гиперзвука в жидкостях, характеризующихся большой объемной и малой сдвиговой вязкостями. Предпринятые в то же время попытки обнаружить тонкую структуру линии Релея в стеклах и в жидкостях, характеризующихся большим значением статического коэффициента сдвиговой вязкости, оказались безуспешными (⁶⁻¹⁰)*. Высказывалось даже мнение (неправильное с нашей точки зрения), что в стеклах из-за весьма больших значений статической вязкости тонкая структура линии Релея вообще не должна наблюдаться (⁹). Венкатесваран (¹⁰) обнаружил тонкую структуру линии Релея в касторовом масле при 6,04 пуаз и следы тонкой структуры в глицерине при 120,4 пуаз, причем при дальнейшем увеличении вязкости наблюдать тонкую структуру в работе (¹⁰) не удавалось.

Как следует из теории (^{13, 4}), тонкая структура линии Релея всегда может наблюдаться, если $\alpha\Lambda \ll 1$, и не должна наблюдаться, когда $\alpha\Lambda \gg 1$, где α — коэффициент поглощения, а Λ — длина волны гиперзвука. В глицерине для значения статической вязкости 120 пуаз $\alpha\Lambda \gg 1$, между тем в этих условиях в (¹⁰) тонкая структура наблюдалась. Такое наблюдение указывает на релаксацию сдвиговой вязкости и на то, что статическое значение вязкости не определяет процесса поглощения гиперзвука.

Если процесс распространения гиперзвука в средах с большим значением коэффициента сдвиговой вязкости определяется релаксационным механизмом, то отчетливость тонкой структуры в глицерине, например, должна возрастать, когда вязкость растет превышая 120 пуаз.

В работах Литовица и сотр. (¹⁴⁻¹⁷) было доказано наличие релаксации вязкости в глицерине и других жидкостях при больших вязкостях в ультразвуковом диапазоне частот. Если в ультразвуковом диапазоне частот релаксационные явления наблюдаются при больших вязкостях, то кажется очевидным, что в гиперзвуковой области такие явления можно наблюдать при значительно меньших вязкостях.

Неудачи в попытках обнаружения тонкой структуры, о которых упоминалось выше (⁶⁻¹⁰), мы объясняем не отсутствием тонкой структуры линии рассеяния в жидкостях при большой статической вязкости и стеклах, а огромными экспериментальными трудностями, которые при этом действительно возникают.

Здесь укажем на одну из таких трудностей. Интегральная интенсивность компонент тонкой структуры $I \sim \beta_s T$, где β_s — адиабатическая с жи-

* Возможно, что исключение составляет работа Кришнана (¹¹), в которой сообщалось о наблюдении тонкой структуры в плавленом кварце. Однако в (¹²) были выдвинуты возражения против методики (¹¹) и высказывалось сомнение в результате этой работы.

маемость, T — абсолютная температура. В глицерине, например, при переходе от малых вязкостей к большим скорость гиперзвука увеличивается вдвое (см. ниже) и, следовательно, β_s уменьшается в 4 раза. Это ведет (учитывая некоторое уменьшение T) к увеличению экспозиции при больших вязкостях более чем в 4 раза.

Если при малых вязкостях экспозиция длится десятки часов или даже сутками, как это было в ⁽¹⁰⁾, то 4-кратное увеличение экспозиции делает

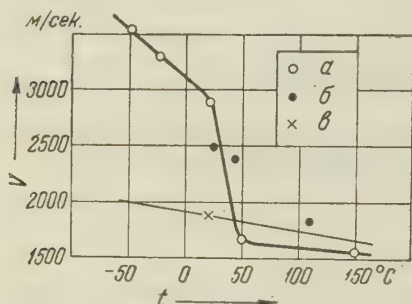


Рис. 1. Зависимость скорости гиперзвука от температуры. a — данные настоящей работы; $б$ — данные Венкатесварана ⁽¹⁰⁾; $в$ — прямая проведена на основании данных о скорости ультразвука при температуре 20° и температурного коэффициента скорости ⁽²¹⁾

опыт практически неосуществимым на той же установке из-за возрастающих требований к баростатированию и термостатированию интерференционной части установки.

Настоящая работа представляет собой попытку найти тонкую структуру линии Релея при больших статических вязкостях и по положению компонент тонкой структуры проследить за изменением скорости при переходе от малых вязкостей к большим.

II. В качестве объекта исследования был выбран глицерин, предварительно подвергшийся осушке и многократной перегонке в вакууме. Методика исследования тонкой структуры была такой же, как описанная нами раньше ^(4, 18). В

качестве возбуждающего света использовалась спектральная линия 4358 Å ртутной лампы низкого давления с жидкими электродами, охлаждаемыми проточной водой.

Тонкая структура изучалась при пяти температурах: +150; +50; +22; -27; -45°. Между крайними значениями температуры вязкость глицерина менялась от $5 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^5$ пуаз. В установке применялся интерферометр Фабри — Перо с толщиной разделительного кольца 5 мм; фокусное расстояние камерного объектива 60 см для исследований при температурах +50; +150°, в остальных случаях толщина разделительного кольца интерферометра была 3 мм и фокусное расстояние камерного объектива 27 см.

При всех пяти температурах была найдена отчетливая тонкая структура линии Релея. Следует отметить, что при температурах 150 и 50° наблюдались интенсивные и широкие линии тонкой структуры, при остальных температурах линии были более резкими, хотя и несравненно менее интенсивными.

Погрешность в определении скорости гиперзвука для разных температур колеблется от 5 до 8%, причем скорость гиперзвука при высоких температурах определена с меньшей точностью, чем при низких температурах. В табл. 1 и на рис. 1 и 2 приведены результаты измерения скорости гиперзвука в глицерине. Скорость ультразвука взята из ⁽²¹⁾ для температуры 20° и по температурному коэффициенту скорости рассчитана для всех приведенных в табл. 1 значений температуры.

Скорость гиперзвука при 150 и 50° оказывается несколько ниже соответствующих значений ультразвуковой скорости (табл. 1 и рис. 1). Мы склон-

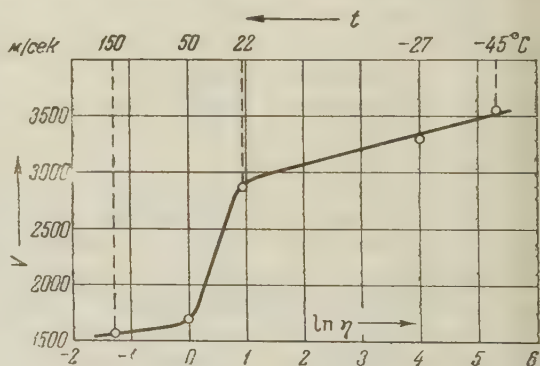


Рис. 2. Зависимость скорости гиперзвука от логарифма вязкости

ны приписать это ошибкам измерения скорости гиперзвука. Вполне возможно, что ультразвуковые и гиперзвуковые измерения отчасти различаются из-за различного содержания влаги в исследованных образцах.

Т а б л и ц а 1

Т-ра t , °C	Вязкость η , пуаз*	Скорость гиперзвука v , м/сек	Скорость ультразвука V , м/сек**
150	$5 \cdot 10^{-2}$	1580	1690
50	1	1690	1870
22	9	2900	1920
-27	10^4	3220	2008
-45	$2 \cdot 10^5$	3520	2040

* Измерялась вязкость не того образца, в котором изучалось рассеяние света, а другого, имеющего при комнатной температуре практически то же значение вязкости, что и в изученном нами образце.

** Экстраполяция скорости по температурному коэффициенту вплоть до очень больших вязкостей, как показывает (20), может оказаться незаконной, поэтому такие данные можно считать лишь весьма грубым приближением.

III. На рис. 1 и 2 представлены измеренные нами по тонкой структуре линии рассеяния скорости гиперзвука. На обеих кривых отчетливо выявляется участок наиболее резкого изменения скорости, который соответствует изменению температуры от 50 до 22° и соответственно изменению вязкости от 1 до 9 пуаз. Как видно из рис. 1 и 2, скорость гиперзвука достигает значений 3520 м/сек; это означает, что глицерин при температурах ниже 22° ведет себя на гиперзвуковых частотах как твердое тело, хотя в статических условиях глицерин проходит через температуру стеклования $T_g = -110^\circ$, когда он характеризуется вязкостью $\eta \sim 10^{16} - 10^{18}$ пуаз (19).

Вся наблюдающаяся здесь картина явления находится в качественном согласии с представлениями релаксационной теории (5). В упомянутом выше ультразвуковом опыте (15) на частоте 30 Мгц найдено, что скорость ультразвука, возрастая, стремится практически к тому же значению, что и в нашем опыте, но при больших вязкостях. Если предположить, что в обоих опытах наблюдается одно и то же релаксационное явление, то скорость является функцией произведения $\omega\tau$ и отношения частот, при которых производится опыт $f_{г.з}/f_{у.з}$ должно равняться отношению критических частот $\omega_{г.з}/\omega_{у.з}$, где $\omega_{г.з}$ и $\omega_{у.з}$ — частоты, отвечающие области наиболее быстрого изменения скорости гиперзвука и ультразвука соответственно, причем $\omega = 1/\tau$, где τ — время релаксации.

Для количественного определения отношения $\omega_{г.з}/\omega_{у.з}$ предположим, что $\tau = b\eta/T$, где η — вязкость, b — постоянная.

При сделанных предположениях по данным (15) и по данным настоящей работы $\omega_{г.з}/\omega_{у.з} = 300$; отношение соответствующих частот ультразвукового и гиперзвукового опытов $f_{г.з}/f_{у.з} = 360$. Такое согласие следует признать хорошим, если принять в расчет возможные ошибки обоих экспериментов.

Однако следует отметить, что такое сопоставление гиперзвуковых и ультразвуковых измерений можно делать только в самом грубом приближении, поскольку в ультразвуковом опыте менялась температура (вязкость) при фиксированной частоте, в то время как в нашем опыте вместе с изменением температуры менялась и частота гиперзвука практически так же, как и скорость. Более строгое сопоставление данных опытов с релаксационной теорией, возможно, еще будет сделано в дальнейшем.

Здесь мы ограничимся этим кратким обсуждением основного результата, который состоит в том, что при больших вязкостях удалось найти тонкую структуру и даже измерить по расположению ее компонент скорость гиперзвука.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Воронежский
сельскохозяйственный институт

Поступило
1 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Л. Фабелинский, О. А. Шустин, ДАН, **92**, 285 (1953). ² В. А. Молчанов, И. Л. Фабелинский, ДАН, **105**, 248 (1955). ³ М. С. Песин, И. Л. Фабелинский, ДАН, **122**, 575 (1958). ⁴ И. Л. Фабелинский, Усп. физ. наук, **63**, 355 (1957). ⁵ Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭТФ, **7**, 438 (1937). ⁶ E. Gross, Zs. Phys., **63**, 685 (1930). ⁷ W. Ramm, Phys. Zs., **35**, 756 (1934). ⁸ C. V. Raman, B. V. R. Rao, Nature, **139**, 585 (1957); **141**, 242 (1938). ⁹ D. H. Rank, A. E. Douglas, J. O. S. A., **38**, 966 (1948). ¹⁰ C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. Sci., **15**, 362 (1942). ¹¹ R. S. Krishnan, Nature, **165**, 933 (1950). ¹² S. C. Sirkar, G. S. Kastha, Nature, **166**, 1073 (1950). ¹³ M. Leontowitsch, Zs. Phys., **72**, 247 (1931). ¹⁴ T. A. Litovitz, J. A. S. A., **23**, 75 (1951). ¹⁵ F. F. Fox, T. A. Litovitz, International Conference on Ultrasonics in Gases and Liquids, Brussels, 1951. ¹⁶ T. A. Litovitz, T. Lyon, L. Peselnick, J. A. S. A., **26**, 566 (1954). ¹⁷ T. Lyon, T. A. Litovitz, J. Appl. Phys., **27**, 179 (1956). ¹⁸ И. Л. Фабелинский, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 538 (1953). ¹⁹ Г. Тамман, Стеклообразное состояние, 1935. ²⁰ Т. С. Величкина, Тр. ФИАН, **9**, 59 (1958). ²¹ Л. Бергман, Ультразвук, ИЛ, 1956.

Е. К. ПУЦЕЙКО

ОПТИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЭФФЕКТА НА КОНТАКТЕ ПОЛУПРОВОДНИКА И ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 9 VII 1959)

В ранее опубликованных наших работах (¹⁻³) было показано, что фотоэффект в окиси цинка и других полупроводниках *p*- или *n*-типа может быть оптически сенсibilизирован различными органическими красителями, адсорбированными из разбавленных растворов на их поверхности. Это явление было установлено с помощью конденсаторного метода, а также непосредственными измерениями фотопроводимости при постоянном и прерывистом освещении. Независимо от этого, в последнее время сенсibilизация наблюдалась нами при измерении фотодиэлектрического эффекта у окрашенных красителями слоев окиси цинка. Многообразные экспериментальные факты, подробно описанные в предыдущих работах, позволили трактовать механизм оптической сенсibilизации как передачу энергии от возбужденной светом молекулы красителя электронам полупроводника, локализованным на его поверхностных уровнях (⁴⁻⁶). Исследуя вопрос о возможности переноса энергии возбуждения через компактные слои красителей (фталоцианин Mg, трикарбоцианин), мы показали, что и в агрегированной форме краситель сенсibilизирует фотоэффект, хотя и менее эффективно, чем его молекулярно дисперсная форма (^{1, 2}).

В настоящей работе показано, что аналогичный эффект оптической сенсibilизации может быть получен не только путем адсорбции красителей из органических растворов, но и при простом поджатии твердого слоя красителя к слою окиси цинка или других полупроводников. Объектами исследования служили прессованные под давлением 5 атм. порошкообразные слои окиси цинка площадью 2 см² и твердые слои красителей, нанесенные на тонкие слюдяные подложки путем осаждения из растворов или сублимацией в вакууме. Толщина слоев красителей контролировалась измерениями оптической плотности. Обнаружение сенсibilизированного фотоэффекта у слоев окиси цинка в контакте с твердыми слоями красителей производилось конденсаторным методом (¹⁻⁶). Освещение образцов производилось монохроматическим прерывистым светом частотой 150 гц через прозрачную обкладку конденсатора и слой красителя, поджатый к окиси цинка. Спектральное распределение фотопотенциала на границе полупроводника и красителя определялось с помощью стеклянного монохроматора для видимой области спектра при ширине спектрального участка 0,5—2 мμ. Мощность монохроматического освещения составляла 10⁻⁷—10⁻⁴ вт/см²·сек. Опыты показали, что в оптимальных условиях сенсibilизированная фото-э. д. с. в максимуме чувствительности на контакте красителя и окиси цинка достигает несколько милливольт на милливатт. Те же слои красителей в контакте со слоями изоляторов MgO, BaSO₄ и др. никакой сенсibilизации не вызывают. Показательно, что тот же твердый слой красителя в тех же условиях либо совсем не обнаруживает собственной фото-э. д. с. (например, эритрозин), либо эта чувствительность на несколько порядков ниже сенсibilизованной (например, фталоцианин магния). Контактная сенсibilиза-

ция на ZnO наблюдалась нами со слоями красителей с различным механизмом проводимости: триафлавин, эритрозин, фталоцианин Mg (носители фототока — «дырки»), а также пинацианол, кристаллический фиолетовый (носители фототока — электроны). Явление имело место как на воздухе, так и в вакуумных условиях в интервале температур от $+100$ до -40° .

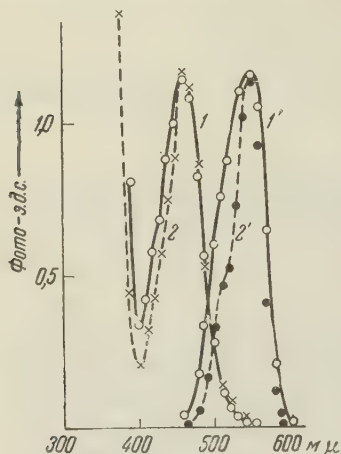


Рис. 1. Спектральное распределение фото-э. д. с. окиси цинка в контакте с твердыми слоями: 1 — триафлавина и 1' — эритрозина. То же в окиси цинка, окрашенной: 2 — триафлавином и 2' — эритрозином из разбавленных растворов этанола 10^{-4} мол/л

спектра поглощения твердого слоя красителя, поджимаемого к полупроводнику. На рис. 3 приведены спектры фото-э. д. с. окиси цинка в контакте со слоями фталоцианина магния возрастающей толщины, оптическая плотность которых в максимуме составляла 0,5; 1,5 и 2—2,5. Нетрудно заметить, что в случае самого тонкого слоя красителя эффективность сенсibilизации достигает наибольшего значения. Для более плотных слоев величина фото-э. д. с. резко понижается и спектральная кривая под влиянием светofильтрового действия слоев красителя, удаленных от контакта, искажается. Отсюда следует, что сенсibilизация вызвана молекулами красителя, находящимися в непосредственном контакте с окисью цинка.

Заслуживают внимания также опыты, когда слой твердого красителя, например эритрозина, приводится в контакт со слоем окиси цинка, уже окрашенного из ацетонового раствора фталоцианином магния или хлорофиллом (10^{-4} мол/л). В таком случае, наряду с ранее наблюдаемым узким максимумом сенсibilизации у $680 \mu m$, вызванного адсорбированными молекулами фталоцианина магния, появляется еще другой максимум у $550 \mu m$, принадлежащий эритрозину (рис. 4). По-видимому, молекула эритрозина сенсibilизирует участки поверхности окиси цинка, свободные от адсорби-

На рис. 1 приведены (кривые 1 и 1') спектры сенсibilизированной фото-э. д. с. с максимумами у 460 и $550 \mu m$, возникающие при поджатии твердых слоев триафлавина и эритрозина в отдельности и окиси цинка. На том же рисунке (кривые 2 и 2') для сравнения приведены спектры сенсibilизации, получаемые при обычном окрашивании окиси цинка теми же красителями из разбавленных спиртовых растворов. Следует заметить, что фото-э. д. с. в максимуме чувствительности на контакте красителя с полупроводником примерно на один и более порядков ниже, чем при окрашивании.

На рис. 2 (кривая 1) приведено спектральное распределение фото-э. д. с. у окиси цинка в контакте со слоем фталоцианина Mg , сублимированного на слюду. На этом же рисунке на кривой 2 для сравнения приведен спектр поглощения того же слоя фталоцианина магния на слюде, измеренного на СФ-4. Как для окрашенных из растворов красителями слоев окиси цинка, так и в случае контактной сенсibilизации фото-э. д. с. воспроизводит спектр поглощения красителя в молекулярно-дисперсной форме и отличается от

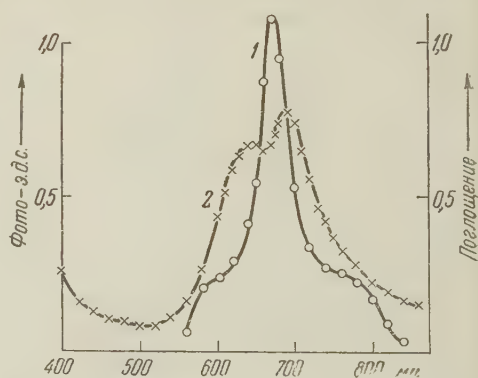


Рис. 2. 1 — спектральное распределение фото-э. д. с. окиси цинка в контакте с твердым слоем фталоцианина магния; 2 — спектр поглощения того же слоя фталоцианина магния

рованных молекул фталоцианина магния. Следует отметить, что, как и в случае окрашивания из растворов, в данных опытах красители с различными носителями фототока в контакте со слоями окиси цинка всегда вызывают сенсibilизированный фотоэффект, знак которого свойствен неорганическому полупроводнику. Этот факт является, как и ранее, одним из существенных доводов в пользу передачи энергии возбуждения красителя полупроводнику.

Попытаемся рассмотреть и другой возможный механизм контактной сенсibilизации, который исходит из представления об обмене электроном

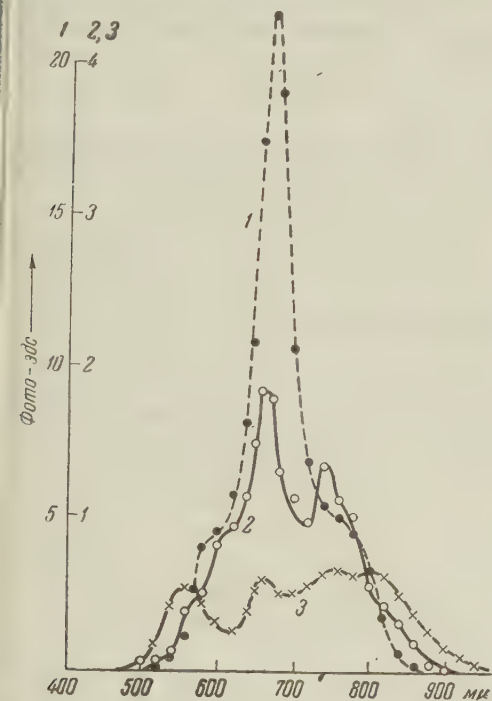


Рис. 3. Спектральное распределение фото- и д. с. окиси цинка в контакте с твердыми слоями фталоцианина магния. 1' — оптическая плотность 0,5; 2 — 1,5; 3 — 2 — 2,5

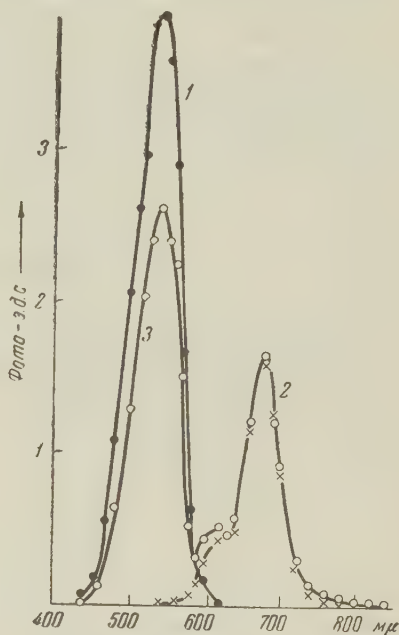


Рис. 4. Спектральное распределение окиси цинка. 1 — в контакте с твердым слоем эритрозина; 2 — окрашенной фталоцианином магния из разбавленного раствора ацетона (10^{-4} мол/л); 3 — окрашенной фталоцианином магния из ацетонового раствора в контакте с твердым слоем эритрозина

между возбужденной молекулой красителя и полупроводником. Прежде всего на границе между двумя полупроводниками с различным механизмом проводимости при соответствующей разности контактных потенциалов, что имеет место в нашем случае (окись цинка — краситель), существует определенная возможность образования запирающего или антизапирающего слоя. Не исключена также возможность образования и $p-n$ -перехода. Однако наши опыты показали, что для окрашенной красителями из растворов окиси цинка вольт-амперные характеристики темнового тока и фототока на зависели от направления поля. Например, окись цинка, окрашенная эритрозином, при площади 3 см^2 и толщине 1 мм, находящаяся между двумя электродами из проводящего стекла, при наложении поля в 30 в независимо от его направления обнаруживала темновой ток порядка 10^{-7} а. Продольное освещение этих слоев светом от лампы накаливания (100 вт), прошедшим через желтый светофильтр ЖС-12 в толщине 2 мм, независимо от направления поля увеличивало ток до 20 раз. Выраженной зависимости как темнового, так и светового токов от направления поля не наблюдалось и в слу-

чае, когда слой твердого красителя (эритрозин, фталоцианин магния) находился в контакте с окисью цинка. Между тем, для неокрашенных слоев окиси цинка в контакте с проводящим слоем из окиси олова при освещении со стороны положительного электрода коэффициент выпрямления достигал 10 и более раз.

Из описанных опытов следует, что возникновение фото-э. д. с. при прерывистом освещении на контакте красителя и неорганического полупроводника не связано с образованием запорного слоя.

Заслуживает внимания также и тот факт, что спектры сенсibilизации на пограничном слое окиси цинка и твердого красителя воспроизводят спектры поглощения молекул красителя, а не твердого слоя красителя. В совокупности эти факты нам представляются существенными доводами в пользу механизма сенсibilизации как передачи энергии от возбужденной светом молекулы красителя полупроводнику.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность акад. А. Н. Теренину за советы и ценную дискуссию по этой работе.

Поступило
1 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ЖФХ, **23**, 676 (1949); ДАН, **70**, 401 (1950).
² Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ДАН, **90**, 1005 (1953). ³ И. А. Акимов, Е. К. Пуцейко, ДАН, **102**, 481 (1955). ⁴ Е. Пуцейко, ДАН, **81**, 1071 (1953).
⁵ Е. Пуцейко, Радиотехника и электроника, **1**, 1364 (1956). ⁶ А. Terenin, E. Putzeiko, J. Akimov, J. Chim. Phys., **54**, № 9, 716 (1957).

Академик АН УзССР С. В. СТАРОДУБЦЕВ, М. Н. ГУРСКИЙ и А. Г. СИЗЫХ

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНЗОЛА, ОБЛУЧЕННОГО ГАММА-ЛУЧАМИ

В ряде работ опубликованы результаты исследования бензола, облученного γ -лучами и нейтронами с целью изучения окислительных процессов (¹⁻³), а также для исследования продуктов радиолиза (⁴). В работе (⁴) проведено масс-спектрометрическое идентифицирование продуктов химических взаимодействий при радиолизе и установлено до пяти новых продуктов с молекулярным весом, превышающим молекулярный вес бензола. Среди продуктов найдены: дифенил, фенилциклогексадиен, фенилциклогексан и циклогексилциклогексадиен. Имеется указание на то, что эти продукты могут образовывать полимеры. К сожалению, изучение динамики образования таких продуктов не могло быть произведено достаточно эффективным способом из-за отсутствия методики непрерывного контроля накопления продуктов радиолиза.

Настоящая работа посвящена изучению таких оптических свойств облученного материала, которые могли бы позволить следить за накоплением продуктов превращения. С этой целью изучены: рассеяние света, люминесценция, вращение плоскости поляризации, показатель преломления и молекулярные спектры поглощения чистого бензола.

Очистка бензола осуществлялась сушкой над натрием, последующей фракционной перегонкой и, наконец, двукратной перекристаллизацией. Чистота полученного продукта контролировалась по показателю преломления на рефрактометре ИРФ-23, она стабилизировалась на уровне $n_D^{20} 1,5011 \pm 0,0001$, только после этого препарат направлялся на облучение в запаянных стеклянных ампулах. Источником γ -лучей служил Co^{60} с мощностью дозы $300 \cdot 10^3$ ч/час. При большой интегральной дозе облучение порядка $110 \cdot 10^6$ г появляется нерастворимый желтовато-белый осадок, легко отделяющийся центрифугированием. Далее облученные образцы перегонялись в запаянных ампулах под вакуумом при температуре $35-40^\circ$. В тяжелых фракциях образовывалась вязкая жидкость желтого цвета, устойчивая к нагреванию. Измерение поляризационных свойств рассеянного света показало уменьшение степени деполяризации с ростом дозы облучения. Исходный продукт обладал степенью деполяризации $\Delta = 0,46$. После облучения γ -лучами Co^{60} дозой $2,8 \cdot 10^6$ г эта величина изменялась до $\Delta = 0,30$. Оказалось, что уменьшение степени деполяризации происходит за счет увеличения изотропной составляющей релеевского рассеяния ($\Delta = \frac{2I_x}{I_x + I_z}$). Анизотропная составляющая I_x по сравнению с изотропной I_z обнаруживает лишь небольшие колебания. Этот факт свидетельствует о появлении в облученной жидкости изотропных неоднородностей, которыми в данном случае могут быть не только флуктуации плотности, но и флуктуации концентрации продуктов, накапливающихся в процессе радиолиза жидкости. При дозах $5 \cdot 10^6$ г наблюдается появление хромоформных групп, обуславливающих цветность соединения. С увеличением дозы чисто молекулярное рассеяние постепенно переходит в рассеяние тиндалевского типа, что связано с появлением более крупных частиц продуктов радиолиза.

По данным некоторых авторов (^{3, 4}), разрыв бензольного кольца приводит к образованию гексатриенильных радикалов типа $R(C_6H_5)_nR$ в виде развернутых бензольных колец, соединенных с фенильными радикалами. Известно (⁵), что наличие развернутых цепочек с сопряженными связями характерно для люминесцирующих веществ, причем при удлинении цепоч-

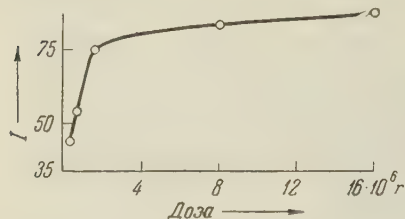


Рис. 1

ки спектр люминесценции сдвигается в длинноволновую область спектра. Поэтому люминесценция бензола была проверена до и после облучения. Возбуждение производилось ультрафиолетовым светом ртутной лампы с фильтром УФС-4. Чистый бензол (исходный препарат) не люминесцировал в видимой области спектра, при визуальном измерении интенсивности люминесценции облученного бензола на фотометре Пульфриха сначала наблюдается увеличение свечения с повышением дозы (от 0,6 до $4 \cdot 10^6$ г), затем тенденция к насыщению (рис. 1).

С целью изучения спектрального состава были сняты спектры люминесценции. Съемка производилась на трехпризменном спектрографе ИСП-51, источник света — стандартный одноламповый (ПРК-2) осветитель с интерференционным фильтром, выделяющим ртутную линию 4360 Å. Результаты фотометрирования на микрофотометре МФ-4, показывающие зависимость плотности почернения D от длины волны λ , представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что с увеличением дозы облучения бензола растет интенсивность люминесценции, особенно в красной области спектра. Область люминесценции отражена в пределах чувствительности пленки Изопанхром. Все спектры бензола до и после облучения фотографировались с выдержкой в 1 час, кроме кривой 5, где спектр бензола, облученного дозой $110 \cdot 10^6$ г, снят с выдержкой 10 мин.

Люминесцентный характер свечения облученных образцов подтвержден фактом полного тушения небольшими добавками анилина. Описанные эффекты могут быть объяснены свойствами больших молекул, образующихся из исходного бензола при радиолизе. Отсутствие в этих молекулах других атомов (кроме углерода и водорода) подтверждается контрольными опытами, в которых показано, что вакуумный бензол, очищенный от кислорода и других растворенных газов, а также бензол, не освобожденный от этих газов, после облучения дают свечение одинакового характера.

Интересен факт вращения плоскости поляризации облученного бензола. Хотя вращение невелико ($0,7$ — $0,9^\circ$ при дозе 10^7 г и толщине слоя 10 см), но оно свидетельствует о появлении асимметричных молекул, не имеющих центра и плоскости симметрии.

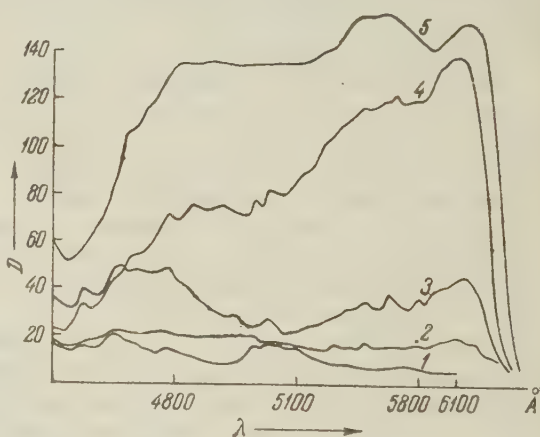


Рис. 2. Изменение спектра люминесценции облученного бензола в зависимости от дозы (микрофотограмма): 1 — чистый бензол; 2 — γ -облучение дозой $8 \cdot 10^6$ г; 3 — $16 \cdot 10^6$ г; 4 — $25 \cdot 10^6$ г; 5 — $110 \cdot 10^6$ г

Выводы

1. Действие γ -лучей на бензол вызывает изменение его оптических свойств, отражающих динамику процессов радиолиза. Проведенные опти-

ческие методы исследования процессов радиолиза чувствительны к изменениям в веществе уже при дозах порядка $0,6 \cdot 10^6$ г.

2. Методом рассеяния света удается обнаружить изменение характера неоднородностей, их развитие при увеличении дозы.

3. Люминесценция облученного бензола смещается в видимую область. Широкий континуум люминесцентного спектра, по-видимому, представляет наложение спектров нескольких продуктов радиолиза, которые склонны к поляризации.

Поступило
9 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Sten, I. Weiss, J. Chem. Soc., 1949, 3245. ² Н. А. Бах, Н. И. Попов, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 156. ³ И. В. Вережницкий, Н. А. Бах, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 234. ⁴ S. Gordon, A. R. Van Dyken, T. F. Donati, J. Phys. Chem., 62, 1, 20 (1958). ⁵ В. И. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М.—Л., 1951, стр. 192.

Б. Я. ПИНЕС и А. Ф. СИРЕНКО

**ЗАВИСИМОСТЬ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОД НАГРУЗКОЙ
ОТ ПРИЛОЖЕННОГО НАПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ЖЕЛЕЗА
В АЛЬФА- И ГАММА-ФАЗАХ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 15.VII 1959)

1. Как было установлено в работах С. Н. Журкова с сотр. ^(1, 2), экспериментально наблюдается зависимость долговечности τ от нагрузки p и температуры T вида:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E - \gamma p}{kT}}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; τ_0 и γ — константы материала; E — энергия активации процесса разрушения, численно совпадающая, по данным работ ^(1, 2), у металлов с величиной теплоты сублимации. Однако до настоящего времени не удалось указать какой-либо флуктуационный механизм постепенного разрушения тела, в котором требуемая величина флуктуации энергии равнялась бы скрытой теплоте испарения.

В работах ^(3, 4) было предложено описание процесса постепенного разрушения под нагрузкой как развивающегося путем подрастания неких исходных зародышевых трещин; принималось, что подрастание трещин осуществляется с помощью присоединения диффундирующих к их контуру вакансий. Исходя из указанных диффузионных представлений, в работе ⁽⁴⁾ было найдено расчетное соотношение, определяющее зависимость долговечности от нагрузки и температуры:

$$\tau = \frac{C (kT)^2}{p^3 \delta^4 D} e^{-\frac{p \delta^3 \sqrt{n_0}}{kT}}, \quad (2)$$

где C — численный множитель порядка единицы; δ — линейный атомный размер; n_0 — число вакансий, объединению которых отвечает исходная зародышевая трещина, и D — коэффициент самодиффузии.

Поскольку, как всегда, $D = D_0 e^{-U_0/kT}$, где D_0 — предэкспоненциальный множитель, а U_0 — энергия активации самодиффузии, формула (2) может быть представлена в том же виде, что и формула (1), причем между входящими в эти формулы множителями имеются соотношения:

$$\gamma = \delta^3 \sqrt{n_0}, \quad (3a)$$

$$\tau_0 = \frac{C (kT)^2}{p^3 \delta^4 D_0}. \quad (3b)$$

Следует, однако, подчеркнуть, что по смыслу расчета, лежащего в основе (2), энергия активации U_0 не может совпадать с энергией активации сублимации и должна быть равна энергии активации самодиффузии, которая, как известно, примерно на 30% ниже энергии активации сублимаций.

На основании экспериментальных данных, относящихся к исследованию

долговечности металлокерамических образцов меди, железа, никеля, вольфрама и молибдена при различных температурах, в работе (5) было показано, что обработка результатов измерений по формуле (2) дает значения энергии активации, весьма близкие к энергии активации самодиффузии, в то время как при использовании тех же данных для расчета по формуле (1) получаются значения U_0 порядка теплоты сублимации. Отличие связано с тем, что согласно (2) τ_0 не является константой, а зависит от T и p (см.

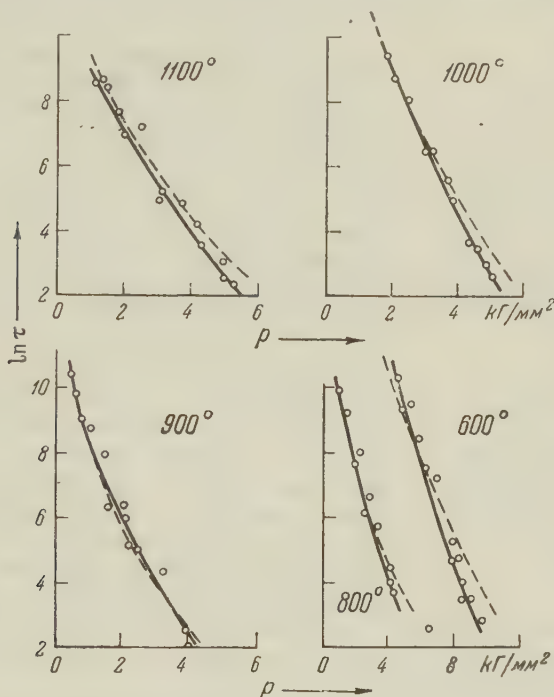


Рис. 1. Найденные экспериментально зависимости долговечности под нагрузкой τ от напряжения p для металлокерамических образцов Fe при различных температурах. Пунктиром показаны построенные по формуле (2) расчетные кривые $\ln \tau = f(p)$

З б)). При расчете по формуле (2) для n_0 получаются разумные значения порядка 10^3 ; C оказывается равным нескольким единицам. Таким образом, работа (5) привела к благоприятным для диффузионной теории соотношениям измеренных величин.

Сопоставление значений энергий активации самодиффузии U_0 и сублимации λ в чистом серебре и сплаве серебра с 5 ат. % алюминия с энергией активации процесса разрушения E у тех же объектов, проведенное в работе (5), показало что добавка алюминия к серебру не изменяет значений E и λ (~ 65 ккал/г-моль), но существенно снижает энергию активации самодиффузии (с 46 ккал/г-моль в чистом серебре до 31,8 ккал/г-моль в сплаве). По мнению авторов (6) это ставит под сомнение диффузионный механизм роста трещин.

Надо заметить, что расчет (4) касается кинетики подрастания трещин только у чистых металлов. В случае же сплавов должны иметь место дополнительные эффекты, могущие существенно изменить результаты расчета. К числу таких эффектов относится, например, адсорбция, в силу которой поверхность внутренних трещин должна обогащаться компонентом, обладающим меньшим поверхностным натяжением. В соответствии со сказанным представляется, что выводы из результатов опытов со сплавами в отношении диффузионного механизма могут явиться несколько преждевремен-

ными, поскольку расчета долговечности у сплава с точки зрения диффузионных представлений еще не существует.

В этой связи приобретают интерес экспериментальные данные о долговечности для металлов, которые при различных температурах устойчивы в разной фазе, как например для железа. Сопоставление энергии активации процесса разрушения в разных фазах позволяет получить в этом случае более корректное заключение о связи этой величины с теплотой сублимации и энергией активации самодиффузии.

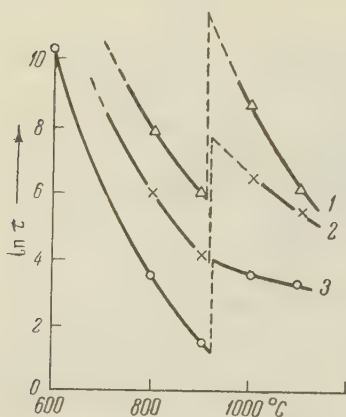


Рис. 2. Температурная зависимость долговечности под нагрузкой для металлокерамических образцов Fe. 1 — $p = 2$ кГ/мм²; 2 — $p = 3$ кГ/мм²; 3 — $p = 4,5$ кГ/мм²

так что экстраполяция велась по линейному закону. Изменение долговечности, соответствовавшее имевшейся пористости, было невелико и не превышало нескольких процентов.

Определение долговечности под нагрузкой производилось при температурах 600; 800; 900; 1000 и 1100° в вакуумном приборе при давлении $\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} мм. Никаких следов окисления образцов не замечалось. Опыты велись в интервале нагрузок, при котором долговечность изменялась на 3—4 порядка. Результаты опытов показаны на рис. 1 и 2. Расчетные кривые дали хорошее совпадение с экспериментальными при следующих значениях констант: 1) для температур 600; 800 и 900°: $C = 5$, $\alpha = 430$ мм² · град/кГ, $U_0^\alpha = 52$ — 54 ккал/г-моль (константа $\alpha = \frac{\delta^3 \sqrt{n_0}}{k}$, см. (5));

2) для температур 1000 и 1100°: $C = 5$, $\alpha = 450$ мм² · град/кГ, $U_0^\alpha = 68$ — 70 ккал/г-моль.

Полученные значения энергии активации процесса разрушения (подчеркнем, что эти величины соответствуют обработке экспериментальных данных по формуле (2), а не по формуле (1)) хорошо совпадают с известными значениями энергии активации самодиффузии железа в α - и γ -фазах.

Примечательно, что получены величины 70 ккал/г-моль > 52 ккал/г-моль. Это соответствие весьма важно, так как оно опровергает предположение, что энергия активации разрушения совпадает с теплотой сублимации. Теплота сублимации железа из α -фазы существенно больше, чем теплота сублимации из γ -фазы, а энергия активации разрушения, напротив, в α -фазе меньше, чем в γ -фазе. В то же время энергия активации самодиффузии, как и энергия активации разрушения, в γ -фазе больше, чем в α -фазе. Таким образом, диффузионные представления вполне согласуются с опытом в отношении долговечности под нагрузкой, наблюдаемой у железа в α - и γ -фазах.

Что касается вопроса о долговечности под нагрузкой у сплавов, то, как уже отмечалось, этот вопрос нуждается в детальном выяснении как с расчетной, так и с экспериментальной стороны, ибо опытов с одной системой $\text{Ag} - \text{Al}$, конечно, недостаточно для сколько-нибудь широких выводов о закономерностях явления у сплавов.

На рис. 2 показана зависимость долговечности от температуры для нескольких постоянных значений p . Как видно, выше точки фазового перехода $\alpha - \gamma$ долговечность увеличивается скачком.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
7 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулаев, ЖТФ, 23, 10 (1953); С. Н. Журков, С. П. Санфирова, ДАН, 101, № 2 (1955). ² С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, № 11, 78 (1957). ³ Б. Я. Пинес, ЖТФ, 25, 8 (1955). ⁴ Б. Я. Пинес, Физ. тверд. тела, 1, № 2 (1959). ⁵ Б. Я. Пинес, А. Ф. Сиренко, Физ. тверд. тела, 1, № 2, 275 (1959). ⁶ С. Н. Журков, А. В. Савицкий, Тезисы докл. на совещ. по теории металлов и сплавов в Киеве 1—5 VI 1959 г., Изд. АН УССР, 1959, стр. 53—54.

Н. Б. БОГДАНОВА и член-корреспондент АН СССР В. И. ПОПКОВ

К ВОПРОСУ ОБ АНОМАЛЬНЫХ РАЗРЯДАХ ПРИ ВЫСОКИХ ПОСТОЯННЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ

Экспериментальное изучение разрядных напряжений в воздухе при резко неоднородных полях, произведенное в разное время рядом авторов, привело к представлению об относительном постоянстве среднего пробивного градиента $E_{\text{пр}}^{\text{ср}}$, по крайней мере в некоторых пределах межэлектронных расстояний S . Измерения при импульсном напряжении и электродах игла — плоскость показали линейный характер зависимости пробивного напряжения $U_{\text{пр}}$ от S , т. е. постоянство $E_{\text{пр}}^{\text{ср}} \approx 5$ кв/см вплоть до весьма больших расстояний $S = 5 - 6$ м (¹⁻³). При переменном напряжении и той же форме электродов линейный характер зависимости $U_{\text{пр}}(S)$ нарушается, начиная с $S = 2,5 - 3$ м, и дальнейшее увеличение S приводит к уменьшению $E_{\text{пр}}^{\text{ср}}$ (^{3,4}). Имеющиеся в литературе данные о пробое промежутков с резко неоднородными полями при постоянном напряжении относятся к расстояниям, не превосходящим 2 м (⁵).

Из существующих представлений о разряде можно заключить, что в слабо неоднородных полях средние пробивные градиенты должны быть такими же, как и в резко неоднородных полях, или более высокими. Этим объясняется стремление максимально выравнить электрическое поле изоляционных конструкций. Однако известны отдельные случаи разрядов, опровергающие эти представления.

Буверс и Кунтке (⁵) наблюдали при постоянном напряжении положительной полярности перекрытие с гладкого экрана на стенку, удаленную от него на расстояние 3,7 м, при средних пробивных градиентах $E_{\text{пр}}^{\text{ср}} = 2,9$ кв/см. При насадке острия на высоковольтный экран разряды такого типа прекращались.

Один из авторов настоящей статьи наблюдал перекрытие с экрана высоковольтной установки постоянного напряжения на стену, удаленную на 7,5 м, при положительном потенциале экрана 1670 кв, т. е. при среднем пробивном градиенте 2,25 кв/см. Для обоих наблюдаемых случаев характерны нерегулярность пробоев, положительная полярность электрода, находящегося под постоянным потенциалом, и относительно слабая неравномерность электростатического поля. Появление ранних пробоев наблюдалось в условиях отсутствия предшествующей разряда короны на электроде. Расчетная величина максимального градиента на поверхности экранов в обоих случаях не превосходила 10—13 кв/см. Как известно, таунсендовский коэффициент ионизации α в таких полях близок к нулю. Вместе с тем, необходимым условием перекрытия промежутка является возникновение начальной ионизации в какой-либо точке поля, что может иметь место только при такой величине градиента E в этой точке, при которой $\alpha > 0$.

По этой причине для объяснения пробоя в первую очередь следует предположить наличие какого-то дополнительного фактора, например усиление поля на неровности поверхности электрода, который мог бы являться очагом локальной ионизации.

Согласно исследованиям, проведенным в коротких промежутках, и в частности в промежутке острие — плоскость⁽⁶⁾, возникновению регулярной положительной короны предшествует образование так называемых «предкоронных стримеров». По мере увеличения напряжения эти стримеры исчезают, появляется регулярная корона, и стримеры возникают снова уже при существенном подъеме напряжения в предпробойной стадии разряда.

Проведенные одним из авторов измерения радиопомех и вольт-амперной характеристики разряда показали, что начальным нерегулярным явлением при коронировании электродов малого радиуса кривизны в случае положительной их полярности соответствуют большие значения интенсивности поля радиопомех и тока,

чем последующей регулярной стадии короны. Из этих экспериментов можно заключить, что отсутствие объемного заряда ионов в промежутке создает благоприятные условия для возникновения и развития стримера, и напротив, заполнение промежутка положительным объемным зарядом, имеющее место при регулярной короне на острине, препятствует этому процессу. Не исключена возможность, что могут быть созданы такие условия, при которых предкоронные стримеры привели

бы к перекрытию промежутка еще до возникновения регулярной короны*; тогда пробивные градиенты были бы меньше тех, которые соответствуют перекрытию при нормальном развитии разряда из короны в искру. Возможно, именно здесь следует искать ответ на вопрос о причинах ранних пробоев в больших промежутках со слабо неравномерными полями. В этих случаях при напряжении, равном напряжению перекрытия, в значительной части разрядного промежутка поддерживаются довольно высокие градиенты электростатического поля. Это обстоятельство может благоприятствовать развитию начального стримера, образованного в месте случайного усиления поля, и продвижению его к противолежащему электроду.

Авторы сделали попытку воспроизведения таких условий, при которых могут иметь место ранние пробой.

Из сказанного выше вытекают требования, которые должны быть предъявлены к эксперименту: создание слабо неравномерного электрического поля с относительно высокими градиентами в газоразрядном промежутке (однако при α , еще равном нулю) и локального очага ионизации, который мог бы инициировать разряд.

Слабо неравномерное поле создавалось в системе электродов цилиндр ($2R = 444$ мм) — плоскость. Цилиндр располагался на различных расстояниях от плоскости, отношение высоты подвеса цилиндра H к его радиусу R менялось в пределах 2,5—12,6. Цилиндр соединялся с положительным полюсом каскадного генератора постоянного напряжения, плоскость либо заземлялась, либо соединялась с отрицательным полюсом. Генерируемое

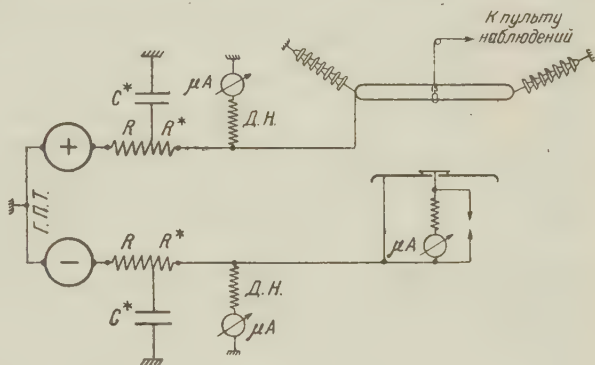


Рис. 1. Электрическая схема опытов. Д. Н. — делители напряжения, служащие для измерения высокого напряжения; C^* — конденсатор емкостью 30 000 пкф; R — водянное сопротивление $0,5 \div 2$ Мом; R^* — водянное сопротивление 10 ком $\div 0,5$ Мом

* Перекрытие короткого промежутка в докоронной стадии отмечалось в литературе^(7,8). Electroдами служили бритвенные ножи и проволочные петли; межэлектродное расстояние не превышало 10 мм.

максимальное рабочее напряжение на выходе генератора достигало ± 530 кв. Измерение напряжения производилось с помощью измерительных сопротивлений с погрешностью, не превышающей $\pm 1\%$. Электрическая схема опытов и значения ее параметров приведены на рис. 1. Предразрядный ток измерялся микроамперметром, находящимся в цепи плоскости. Для инициирования разряда на поверхность цилиндра, обращенную к плоскости, насаживался цилиндрический стержень длиной l и диаметром $2r_0$, заканчивающийся полусферой того же диаметра. Изменение этих двух параметров и величины приложенного напряжения давало возможность в известных пределах менять характер предразрядных явлений и величину пробивного напряжения. Так, при неизменных r_0 и U и при изменении l можно было наблюдать следующие формы коронного разряда: на коротком стержне разряд носил характер ряда последовательно возникающих стримеров (отщипуемый разряд), иногда распространяющихся на довольно большое расстояние в глубину промежутка (рис. 2а, см.

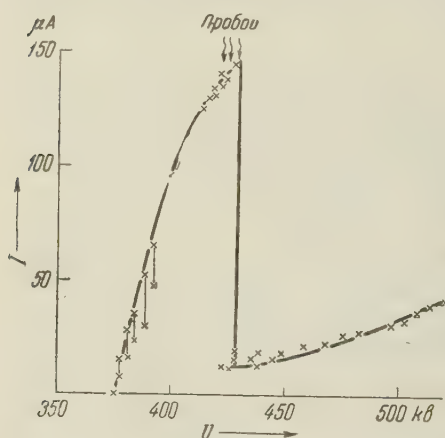


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика разряда. Цилиндр с $d = 444$ мм, $H = 1,0$ м; стержень с $l = 17$ мм, $2r_0 = 10$ мм

стержня число стримеров в единицу времени увеличивалось, длина их уменьшалась, усиливался веер диффузного свечения — образовывался «коронный факел» (рис. 2б); дальнейшее удлинение стержня приводило к образованию слабого равномерного свечения у поверхности стержня (рис. 2в). Такие же формы разряда получались и при изменении r_0 , но постоянных U и l , а также при изменении U и неизменных длине и диаметре стержня. Если стержень заканчивался не полусферой, а коническим острием, отмечалась единственная форма короны в виде факела при всех вариациях l и r_0 .

Вольт-амперная характеристика коронного разряда в случае стержня с полусферическим закруглением показывает резкое возрастание тока при появлении стримеров и факельной короны и его последующее уменьшение при напряжении образования равномерного коронного чехла (рис. 3).

Отмечались два типа перекрытия — на гребне вольт-амперной характеристики (рис. 3) при факельной форме разряда и в начале вольт-амперной характеристики при стримерной (отщипуемой) форме разряда. В первом случае величина пробивного напряжения промежутка не отличалась от величины, полученной при конических остриях; во втором она была неизменно меньше. Образование равномерного чехла короны сопровождается прекращением перекрытий, т. е. упрощением промежутка. Таким образом, характер начальных явлений действительно влияет на величину пробивного напряжения, и именно переход «предкоронных стримеров» в разряд обуславливает наименьшие значения $U_{пр}$.

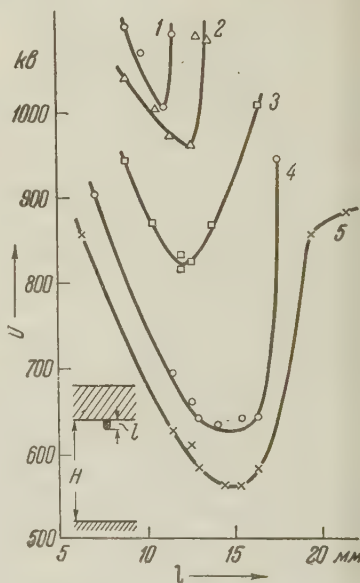


Рис. 4. Зависимость минимального пробивного напряжения от длины стержня. Труба с $d = 444$ мм; полусферическое закругление на стержне с $2r_0 = 8$ мм
1 — $H = 2,7$ м; 2 — $2,5$ м; 3 — $2,0$ м; 4 — $1,5$ м; 5 — $1,3$ м

На рис. 4 показана зависимость пробивного напряжения $U_{\text{пр}}$ промежутка труба — плоскость от длины стержня l при различных расстояниях H между электродами, имеющая характер U -образных кривых. Левые их ветви характеризуются существованием внезапного пробоя без каких-либо устойчивых визуально наблюдаемых предварительных форм разряда. Для правых ветвей этих кривых характерно наличие начальных форм разряда в виде факела и равномерного чехла. Минимум кривых соответствует нерегулярным «предкоронным стримерам», возникающим при U_0 , очень близком к $U_{\text{пр}}$. Зависимость величины $U_{\text{пр}}$ от радиуса стержня r_0 имеет также характер U -образных кривых и также минимумы кривых соответствуют нерегулярной стримерной короне. Таким образом, для каждого межэлектродного расстояния H может быть подобран стержень такого диаметра и длины, чтобы перекрытие промежутка происходило при наименьших напряжениях. Построенная по таким наименьшим значениям зависимость среднего пробивного градиента $E_{\text{пр}}^{\text{ср}}$ от длины промежутка H показывает некоторое снижение $E_{\text{пр}}^{\text{ср}}$ от 4,5 до 4,05 кв/см в диапазоне H от 80 см до 2,4 м и более резкое уменьшение $E_{\text{пр}}^{\text{ср}}$ до 3,7 кв/см при $H = 2,8$ м. Значения $E_{\text{пр}}^{\text{ср}}$ в случае, когда цилиндрический стержень заканчивается острием, т. е. когда пробой предшествует регулярная факельная корона, были неизменно на 8—10% выше.

Минимальный измеренный в опыте средний градиент — 3,7 кв/см выше средних градиентов, полученных в описанных случаях «аномальных» разрядов, однако, он, по-видимому, соответствует наименьшим значениям $E_{\text{пр}}^{\text{ср}}$, которые могли быть получены в промежутке с длиной, не превосходящей 2,8 м.

Таким образом, высказанные предположения об условиях, при которых промежутки со слабо неоднородным полем могут быть пробиты при более низком постоянном напряжении, чем промежутки с резко неоднородными полями, нашли экспериментальное подтверждение.

Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского
Академии наук СССР

Поступило
3 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Горев, Б. М. Рябов, Электричество, № 6 (1948). ² В. I. Goodlet, F. S. Edwards, F. R. Perry, J. Inst. El. Eng., 69, 695 (1931) ³ J. H. Hagenguth, A. F. Rohlf, W. I. Degnan, El. Eng., 71, № 4, 318 (1952). ⁴ Н. Н. Тиходеев, А. Н. Тушнов, Электричество, № 3 (1958). ⁵ A. Bouwers, A. Kuntke, Zs. f. techn. Phys., № 8, 209 (1937). ⁶ Л. Леб, Основные процессы электрических разрядов в газах, гл. XVI, § 8, М.—Л., 1950. ⁷ R. Siksnā, Ark. f. Fys., 9, № 6 (1954). ⁸ R. Siksnā, Ark. f. Fys., 9, № 7 (1954).

В. В. ЛЕВИТИН и Г. Д. СУСЛОПАРОВ

ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДНЫХ ЧАСТИЦ АУСТЕНИТНОЙ
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 8 VII 1959)

С помощью электронного микроскопа наблюдались (¹, ²) плоские дендритные формы карбидных частиц, выделенных из хромоникелевой нержавеющей стали. В настоящей работе изучалось расположение частиц в стали и их кристаллическое строение.

1. Для исследования была взята сталь, содержащая 0,09% С; 17,7% Cr; 10,9% Ni; 1,2% Mn; 0,2% Si; 0,022% P; 0,014% S. Образцы подвергались закалке в воде от температуры 1050° и отпуску при 600; 650; 700 и 750° в течение 2 час. Шлифы травились раствором брома в метаноле, так что обеспечивалось растворение только металлической основы; карбиды выступали над поверхностью шлифа, сохраняя то положение, которое они занимали в стали. Коллодиевые реплики с захваченными частицами производились в электронном микроскопе с изготовлением стереофотографий.

Наблюдались карбидные частицы, расположенные на границах зерен (рис. 1 а, б), и рельеф травленной поверхности, состоящий из фигур травления. Характер карбидных выделений почти не изменен на всем протяжении данной границы между двумя зернами, но различен на разных границах. Дисперсность частиц возрастает с уменьшением температуры отпуска. Использование стереоэффекта позволило установить, что во всех случаях плоскость роста частиц совпадает с границей между зернами. Представления о росте плоских частиц от границы внутрь одного из зерен (³) ошибочны и, очевидно, связаны как со смещениями хрупких частичек в процессе изготовления реплики, так и с искажениями, вызванными наблюдением плоской картины.

При температурах отпуска 600 и 650° карбидные выделения наблюдались не только на границах, но и внутри зерен (рис. 1 в). Внутризеренные, гораздо более дисперсные частички располагаются в тех местах, где есть нарушения одинаковой ориентации фигур травления.

2. Объекты для исследования кристаллического строения отдельных частиц приготавливались путем выделения карбидной фазы в том же растворе и перенесения отмытой в воде взвеси на стекло, с которого после сушки снималось коллодиевая реплика. В электронном микроскопе (7000×) карбидные частицы имели вид «двухмерных» дендритов* (плоскость, в которой росли дендриты, совпадала с коллодиевой пленкой). Длина частиц была $2-7 \cdot 10^{-4}$ см, максимальную толщину их можно оценить величиной порядка 10^{-6} см.

Выбранная частица отыскивалась в электронографе ЭМ-4 по электронограмме (1000×) и фотографировалась. Дифракционная

* В дальнейшем ветви первого, второго и третьего порядков обозначены соответственно через а, б, с. Индексом указан номер группы ветвей.

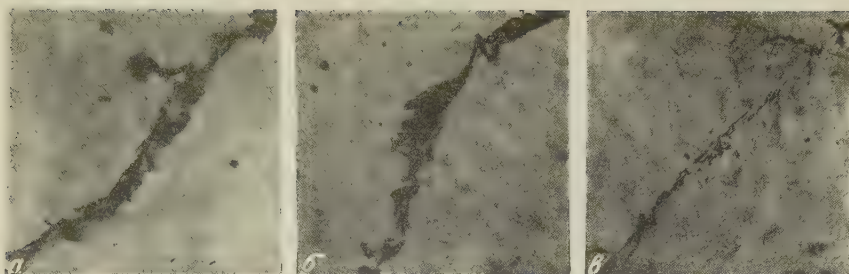


Рис. 1. Карбидные частицы на границах зерен (а, б, отпуск при 700°) и внутри зерна (в, отпуск при 650°). 7000×

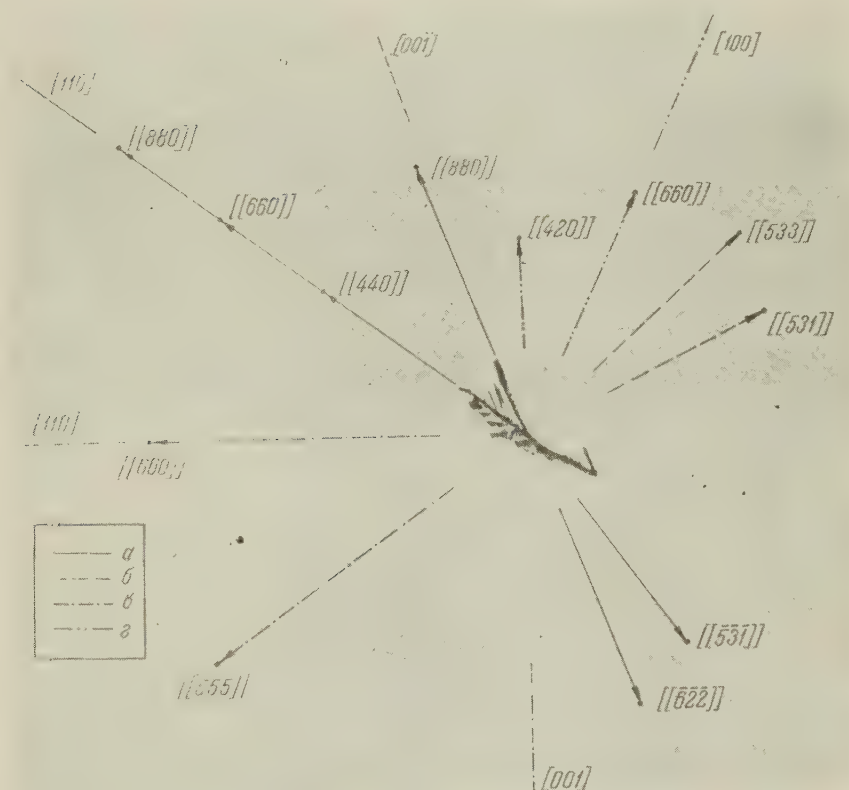


Рис. 2. Карбидная частица (7000×) и схема расположения проекций векторов обратной решетки, следующая из электронограммы. а — плоскость $(\bar{1}12)$; б — $(\bar{3}50)$; в — $(\bar{1}10)$; г — (001)

картина создавалась при том же положении частицы тонким (диаметром 10^{-3} см) пучком, что достигалось с помощью специальной диафрагмы. Таким образом, электронограмма получалась от одной частицы, форма которой и направления ветвей роста относительно данной системы координат (например, сторон кассеты электронографа) были известны.

Полученные точечные электронограммы, принадлежащие решетке кубического карбида (Cr, Fe)₂₃C₆, использовались для определения кристаллографических плоскостей и направлений роста частиц. Окончательное индцирование рефлексов производилось путем сравнения измеренных по электронограмме углов между проекциями векторов обратной решетки и вычисленных углов (для возможных вариантов записи индексов узлов). Из условия зональности находится плоскость обратной решетки (ее форма, так как возможно одновременное изменение знаков или порядка записи индексов узлов). Для исследуемых кристаллов, принадлежащих к кубической сингонии, индексы плоскости роста совпадают с индексами спроектировавшейся плоскости обратной решетки, перпендикулярной электронному пучку ⁽⁴⁾, а индексы направлений роста — с параллельными ветвям направлениями обратной решетки (рис. 2).

3. Ветви различных порядков дендритов карбида принадлежат, как правило, разным плоскостям — частица является сростком мозаичных монокристаллов. Число рефлексов, принадлежащих узлам одной плоскости, возрастает с толщиной соответствующих ветвей. Разориентировке отдельных ветвей одной и той же группы соответствуют на электронограммах несколько близко расположенных рефлексов, принадлежащих одному и тому же узлу.

Результаты определения плоскостей и направлений роста карбидных частиц, образовавшихся при температурах 650 и 700°, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

№ электр. микр. фото. частицы	Т-ра отпуща об-разца, °C	Ветвь	Направление роста	Плоскость роста	Величина угла		
					угол	измерен по ветвям частицы	измерен по направлениям электронограммы
194	650	<i>a</i>	[$\bar{6}01$]	($1\bar{1}6$)	<i>ab</i>	72—75°	75°
		<i>b</i>	[$0\bar{1}2$]	($1\bar{2}1$)			
375	650	<i>a</i>	[100]	} ($0\bar{1}1$)	<i>ab</i> ₁	85—90°	90°
		<i>b</i> ₁	[011]		<i>ab</i> ₂	50°	50°
		<i>b</i> ₂	[031]				
379	650	<i>a</i>	[$\bar{1}00$]	($0\bar{1}1$)	<i>ab</i> ₁	73—88°	71°
		<i>b</i> ₁	[011]	($0\bar{1}1$)	<i>ab</i> ₂	150°	150°
		<i>b</i> ₂	[$\bar{1}00$]	(013)			
394	650	<i>a</i>	[110]	($\bar{1}12$)	<i>ab</i> ₁	26—36°	31°
		<i>b</i> ₁	[004]	($3\bar{5}0$)	<i>b</i> ₁ <i>c</i> ₁	44°	44°
		<i>c</i> ₁	[100]	(001)	<i>ab</i> ₂	34—40°	37°
		<i>b</i> ₂	[$\bar{1}10$]	} ($1\bar{1}0$)	<i>b</i> ₂ <i>c</i> ₂	90°	90°
		<i>c</i> ₂	[001]				
334	700	<i>a</i>	[$\bar{1}00$]	} (013)	<i>ab</i>	90°	90°
		<i>b</i>	[$0\bar{1}3$]		<i>bc</i>	90°	90°
		<i>c</i>	[100]				
343	700	<i>a</i>	[$\bar{1}00$]	(011)	<i>ab</i> ₁	70—90°	90°
		<i>b</i> ₁	[012]	($0\bar{2}1$)	<i>ab</i> ₂	60°	60°
		<i>b</i> ₂	[$00\bar{1}$]	($1\bar{1}0$)			
141	700	<i>a</i>	[$\bar{1}00$]	(013)	<i>ab</i>	104°	104°
		<i>b</i>	[100]	($0\bar{1}1$)			

Из таблицы видно, что углы между направлениями ветвей роста и найденными кристаллографическими направлениями удовлетворительно совпадают (с учетом разориентировки «параллельных» ветвей).

Рассмотрение полученных направлений роста карбидных частиц позволяет установить, что все они лежат в плоскостях, принадлежащих форме {100}. Чаще всего (более чем в половине случаев) рост происходит параллельно [100].

4. Карбидные частицы растут вдоль межзеренных границ в связи с пониженной в этих участках из-за искажений энергией активации процесса распада пересыщенного твердого раствора; частицы приобретают ветвистые, дендритные формы вследствие заторможенности диффузионных процессов при температурах отпуска. Толщина наблюдавшихся частиц не превышает экспериментально оцененную ⁽⁵⁾ толщину межкристаллитной переходной зоны — частица зарождается и начинает расти внутри этой зоны. Определенный характер карбидных образований, присущий данной границе, объясняется постоянством строения межкристаллитного сочленения, определяемого взаимной ориентацией двух граничащих зерен (и является косвенным доказательством этого постоянства). Строение межкристаллитной переходной зоны, по-видимому, определяет кристаллографические плоскости, вдоль которых образуется и растет частица, а также влияет на форму и толщину частицы. В местах внутризеренных нарушений правильности кристаллического строения аустенита выделяются более дисперсные частицы (толщина искаженной зоны мала).

Отметим, что в структуре кубического карбида хрома ⁽⁶⁾ направления, параллельные [100], наиболее густо заполнены углеродными атомами; плоскости, параллельные {100}, также отличаются плотным заполнением атомами углерода. Обнаруженный в работе рост ветвей дендритных кристалликов карбида в указанных направлениях, очевидно, является следствием повышенной концентрации углерода, создающейся на границах зерен в процессе нагрева под закалку, ввиду стремления сплава к снижению избыточной поверхностной энергии ⁽⁵⁾. «Обилие» атомов углерода в межкристаллитной зоне, где при отпуске растет частица, делает энергетически выгодным ее рост в направлениях, наиболее усеянных углеродными атомами.

Уральский научно-исследовательский
институт черных металлов

Поступило
1 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

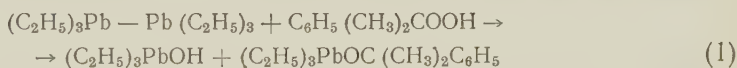
- ¹ Е. М. Mahla, N. A. Nielsen, Trans. Am. Soc. f. Metals, **43**, 290 (1951).
² Г. Г. Мухин, Автомат. сварка, № 6, 35 (1953). ³ R. O. Steiner, P. S. Troz-
zo, Met. Progr., **72**, № 1, 108 (1957). ⁴ З. Г. Пинскер, Дифракция электронов,
М.—Л., 1949. ⁵ В. И. Архаров, Тр. Инст. физ. мет. Уральск. филиала АН СССР,
16, 7 (1955). ⁶ A. Westgren, Jernkontorets ann., **10**, 501 (1933).

Ю. А. АЛЕКСАНДРОВ, Т. Г. БРИЛКИНА, А. А. КВАСОВ,
член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ и В. А. ШУШУНОВ

ОКИСЛЕНИЕ ГЕКСАЭТИЛДИСВИНЦА НЕКОТОРЫМИ АРАЛКИЛЬНЫМИ ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ

Известно, что гексаэтилдисвинцев легко окисляется кислородом. Представляет значительный интерес его окисление органическими перекисными соединениями. Настоящая работа посвящена изучению реакции гексаэтилдисвинца с гидроперекисью изопропилбензола и с дигидроперекисью *n*-диизопропилбензола.

Гексаэтилдисвинцев (ГЭС) уже при 15—20° в растворе легко вступает в реакцию с аралкильными гидроперекисями. При невысокой (до 0,3 моль/л) начальной концентрации реагирующих веществ и в отсутствие избытка гидроперекиси эта реакция в растворе *n*-гексана, *n*-нонана и трихлорбензола протекает с выделением бесцветного кристаллического осадка. По содержанию в нем свинца и по титрованию его водного раствора он был идентифицирован нами как моногидроокись триэтилсвинца. Образование этого соединения происходит по реакции ГЭС, например, с гидроперекисью изопропилбензола:



Согласно реакции (1) превращение 1 моля ГЭС сопровождается образованием 1 моля моногидроокиси триэтилсвинца. Это соединение должно полностью выпасть в осадок, так как согласно литературным данным ⁽¹⁾, его растворимость в углеводородах и их хлорпроизводных весьма мала. В действительности мы наблюдали выделение осадка в значительно меньшем количестве. Более того, если реакция ГЭС с гидроперекисью изопропилбензола была проведена в присутствии избытка последней, то выделение осадка моногидроокиси триэтилсвинца совсем не происходило. Результаты опытов по выяснению влияния соотношения исходных концентраций реагирующих веществ в гексане на количество выпавшей в осадок моногидроокиси триэтилсвинца сведены в табл. 1.

Оказалось, что если после отделения осадка от реакционной смеси последнюю промыть водой, то в водном слое можно обнаружить значительное количество моногидроокиси триэтилсвинца. Это обусловлено, вероятно, гидролизом более сложных соединений, образовавшихся при реакции ГЭС с гидроперекисью.

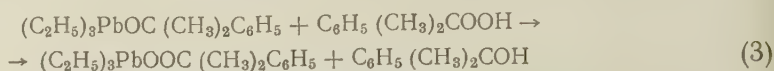
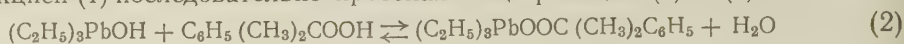
Как видно из табл. 1, с повышением концентрации гидроперекиси относительно ГЭС выход твердой моногидроокиси триэтилсвинца понижался,

Таблица 1

Выход моногидроокиси триэтилсвинца (в % относительно ГЭС) Начальная концентрация ГЭС 0,115 моль/л, температура опытов 14—16°

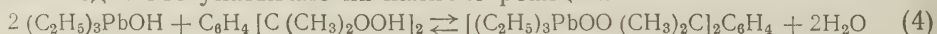
Мол. отношение концентраций ГЭС:гидро- перекись	В осадке, в %	Экстрагиро- вано из раствора, в %	Сумма, в %
2 : 1	19	30	49
1 : 1	24	65	89
2 : 3	19	99	119
1 : 2	8	135	143
1 : 3	0	182	182

а ее выход после обработки жидкой реакционной смеси водой повышался, кроме того, возрастал полный выход этого свинецорганического основания. Исходя из этих данных, мы предположили, что в реакционной смеси наряду с реакцией (1) последовательно протекали еще реакции (2) и (3):



Реакция (2) сопровождалась образованием воды, которая в виде капель выделялась на стенках реакционного сосуда. Выделившаяся в реакции вода идентифицирована нами по образованию кристаллогидрата сульфата меди. Мы предприняли попытку выделить перекись кумилтриэтилсвинца. Для этого проводили реакцию (2) при 14—16° с эквивалентными количествами (0,2 моль/л) моногидроокиси триэтилсвинца и гидроперекиси изопропилбензола. Через 15—18 час. из реакционной смеси, после ее фильтрования, проведенного с целью удаления образовавшейся воды, при пониженном давлении (1—2 мм рт. ст.) и температуре не выше 16° отгоняли растворитель (гексан). В реакционном сосуде оставалась золотистого цвета жидкость, легко подвергавшаяся термическому разложению. При кратковременном нагревании при 70—80° она принимала интенсивную краснокоричневую окраску, а при 90° происходило быстрое ее разложение с выделением газа и бурого осадка. Сравнительно быстрое разложение перекисного соединения происходило при хранении его в запаянной ампуле даже при комнатной температуре. Это вещество легко гидролизовалось водой с образованием моногидроокиси триэтилсвинца и гидроперекиси изопропилбензола с количественным выходом, что указывает на обратимость реакции (2). Оно энергично реагировало с ледяной уксусной кислотой с образованием ацетата триэтилсвинца.

Затем нами была проведена реакция моногидроокиси триэтилсвинца с дигидроперекисью *n*-диизопропилбензола. Для этого навески твердых исходных веществ помещались в небольшую колбу и заливались гексаном. Несмотря на то, что оба реагирующих вещества плохо растворимы в гексане при энергичном встряхивании реакционной смеси уже при комнатной температуре осадок довольно быстро переходил в раствор с одновременным выделением воды. Это указывало на наличие реакции:



После фильтрования из реакционной смеси при давлении 1—2 мм рт. ст. и температуре 14—16° отгоняли растворитель. Выпавший при этом осадок промывали небольшим количеством гексана. Очищенный таким путем препарат электролитическим методом анализировали на содержание в нем свинца. Было найдено, что выделенный препарат содержал 90% основного вещества, т. е. $[(C_2H_5)_3PbOO(CH_3)_2C]_2C_6H_4$. Это соединение очень хорошо растворимо во всех используемых нами растворителях (бензол, толуол, трихлорбензол, ацетон, эфир, петролейный эфир), хуже растворимо в холодном гексане или нонане. При нагревании в запаянном капилляре плавилось при 40—42° с образованием прозрачной жидкости, которая при дальнейшем нагревании постепенно темнела и при 105° быстро разлагалась с выделением осмолвшегося вещества и бурого осадка. При хранении на воздухе это перекисное свинецорганическое соединение сравнительно быстро желтело и разлагалось.

При энергичном встряхивании полученного перекисного свинецорганического соединения с водой протекала реакция, сопровождавшаяся выделением белого осадка, который по температуре плавления и по определению активного кислорода был идентифицирован как дигидроперекись парадизопропилбензола. Методом йодометрического титрования было найдено 95—96% от теоретически рассчитанного количества дигидроперекиси. Эти результаты убедительно доказывают, что реакция (4) также обратима.

Таким образом, в нашей работе доказано образование перекисных свинецорганических соединений $(C_2H_5)_3PbOOC(CH_3)_2C_6H_5$ и $n-(C_2H_5)_3 \cdot PbOOC(CH_3)_2C_6H_4(CH_3)_2COOPb(C_2H_5)_3$. Эти соединения аналогичны по своему строению ранее полученным оловоорганическим ⁽²⁾ и германийорганическим ⁽³⁾ соединениям, которые также легко гидролизуются водой или разбавленными кислотами. Значительный интерес представляло исследование окисления ГЭС гидроперекисью изопропилбензола в присутствии тетраэтилсвинца (ТЭС). Мы провели несколько серий опытов, в которых окислению гидроперекисью подвергалась смесь ГЭС с ТЭС. Результаты их сведены в табл. 2 и 3.

В этих опытах смесь ГЭС и ТЭС, разбавленную в 2 раза (по объему) нонаном, заливали в ампулы (по 10 мл в каждую), которые затем запаивали и помещали в термостат. Смесь с наиболее высокой концентрацией ГЭС (6,7 вес. %) разбавляли в 5 раз. Через определенные интервалы времени эти ампулы вынимали, их содержимое тщательно промывали водой и в водном растворе титрованием кислотой определяли содержание образовавшейся моногидроокиси триэтилсвинца. Выход последней выражали в процентах от теоретически рассчитанного количества, полагая, что из 1 моля ГЭС образуется 2 моля моногидроокиси триэтилсвинца. Все опыты были

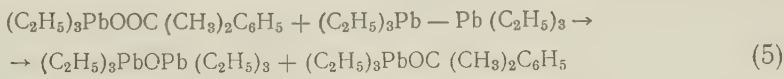
Таблица 3

Выход $(C_2H_5)_3$ (в %). Концентрация ГЭС в ТЭС 0,73 вес. %, в реакционной смеси 0,01 моль/л

Т°С	Время реакции, час.											
	1	2	3	4	5,5	6	8	9	12	15	18	
30	55	—	73	—	—	85	—	89	93	94	96	
40	64	—	84	—	91	—	94	—	—	—	—	
50	82	91	—	97	—	102	—	—	—	—	—	

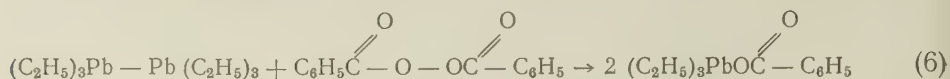
проведены с концентрацией гидроперекиси, в 5 раз превосходящей концентрацию ГЭС. Как видно из табл. 2 и 3, окисление смеси ГЭС и ТЭС гидроперекисью изопропилбензола при 30 и 40° протекало так, что выход моногидроокиси триэтилсвинца составлял 87—96%. Это указывает на то, что ТЭС в этих условиях опытов не окисляется. При более высокой температуре (начиная с 50°) реакция ТЭС с гидроперекисью протекала с заметной скоростью. Эти результаты были подтверждены специальными опытами, проведенными с ТЭС (не содержащим ГЭС) и гидроперекисью изопропилбензола.

Результаты наших опытов дают возможность считать, что реакция окисления ГЭС гидроперекисью изопропилбензола может быть использована для определения содержания этого свинецорганического соединения в ТЭС. Перекисные свинецорганические соединения могут вступать в реакцию с ГЭС:



Эту реакцию мы проводили при 14—16° в растворе гексана. Через 4—5 суток из реакционной смеси выпали бесцветные кристаллы. Промытые небольшим количеством гексана и высушенные при 14—16° и пониженном давлении (1—2 мм рт. ст.), кристаллы легко растворялись в воде и плохо в серном эфире и ацетоне. Анализ этого вещества титрованием его водного раствора кислотой показал, что оно является или моногидроокисью триэтилсвинца или окисью триэтилсвинца — $(C_2H_5)_3PbOPb(C_2H_5)_3$. Из сравнения растворимости моногидроокиси триэтилсвинца и выделенного нами соединения в ацетоне, а также их термической стойкости мы сделали заключение, что полученное нами кристаллическое вещество может быть окисью триэтилсвинца.

свинца. ГЭС также очень легко вступает в реакцию с ацильными перекисями при комнатной температуре. Например, реакция с перекисью бензоила в растворе бензола проходит по уравнению:



При смешении компонентов уже через несколько минут исчезает в реакционной смеси перекись и частично выделяются хорошо образованные кристаллы бензоата триэтилсвинца, который был нами идентифицирован по температуре плавления (127°) и по отсутствию депрессии смешанной пробы с заведомо чистым веществом (т. пл. по ⁽⁴⁾ 127°).

Научно-исследовательский институт химии
Горьковского государственного университета
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
16 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

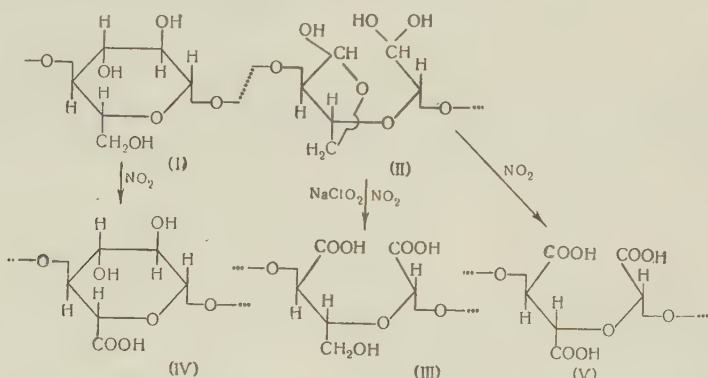
- ¹ G. Calingaert, H. Shapiro et al., J. Am. Chem. Soc., **70**, 39(02 1948).
² A. Rieche, T. Bertz, Angew. Chem., **70**, № 16, 507 (1958). ³ A. Rieche, J. Dahlmann, Angew. Chem., **71**, № 5, 194 (1959). ⁴ R. W. Leeper, H. Gilman, Chem. Rev., **54**, № 1, 101 (1954).

В. И. ИВАНОВ, Н. Я. ЛЕНШИНА и В. С. ИВАНОВА

ОКИСЛЕНИЕ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОКИСЛАМИ АЗОТА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 12 VI 1959)

Окисление диальдегидцеллюлозы (II) хлоритом натрия (¹) приводит к образованию дикарбоксицеллюлозы с карбоксильными группами у второго и третьего углеродных атомов (III).



При протекании этой реакции часть окисленного препарата переходит в раствор за счет окислительно-гидролитического распада (¹), а часть альдегидных групп у C₂ окисляется не полностью (²). Поэтому, получают волокнистые препараты оксидцеллюлоз (III) с содержанием карбоксильных групп не выше 20% от веса. Путем окисления препаратов диальдегидцеллюлозы окислами азота мы получили образцы карбоксицеллюлоз волокнистой структуры с содержанием карбоксильных групп до 50%. Эти препараты оксидцеллюлоз были нами условно названы трикарбоксицеллюлозами (³).

В настоящем сообщении приводятся данные о скорости окисления альдегидных групп в диальдегидцеллюлозах окислами азота при получении из них трикарбоксицеллюлоз и о химическом составе последних. Препараты диальдегидцеллюлозы были получены окислением хлопковой целлюлозы периодатом натрия (⁴). Окисление полученных диальдегидцеллюлоз окислами азота проводили в статических условиях при комнатной температуре в течение 24–72 час. Скорость окисления диальдегидцеллюлоз окислами азота определяли по уменьшению содержания альдегидных групп и увеличению количества карбоксильных групп. Содержание альдегидных и карбоксильных групп (общих и уоновых) определяли из-

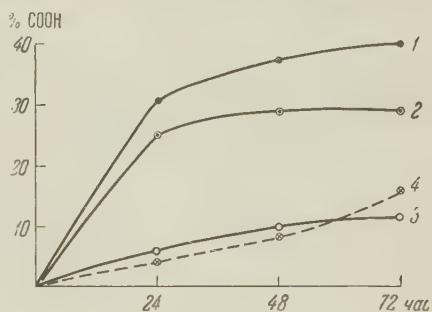


Рис. 1. Кривые скорости окисления 1, 2, 3 диальдегидцеллюлозы и 4 — целлюлозы: 1 — содержание общих COOH-групп; 2 — неуроновых COOH-групп у C₂ и C₃; 3 — уоновых COOH-групп; 4 — уоновых COOH-групп

вестными методами (⁴⁻⁶). На рис. 1 приведены кривые сравнительной скорости окисления окислами азота хлопковой целлюлозы и диальдегидцеллюлозы с содержанием альдегидных групп 24,5%.

Кривые рис. 1 показывают, что за первые 24 час. окисление протекает, в основном, с образованием звеньев структуры III (рис. 1, 2), и в небольшом

Таблица 1

Соотношении содержания альдегидных и образовавшихся из них карбоксильных групп

№ пробы	Содержание СНО-групп, %	Содержание СООН-групп неуроновых, %	Окисление от теории, %
25	18,2	25,9	109,3
19	24,7	34,5	107,0
20	29,5	39,4	103,0
24	28,3	43,4	118,0
28	36,9	49,5	103,0

диальдегидцеллюлоз с различным содержанием альдегидных групп. Из данных табл. 1 вытекает, что альдегидные группы у С₂ и С₃ окисляются в звенья структуры III полностью, так как количество карбоксильных групп в конечном продукте несколько больше теоретического (табл. 1).

Из сравнения отношения количеств уроновых (U) и неуроновых (C) карбоксиллов вытекает, что при действии окислов азота на диальдегидцеллюлозу окисление по С₆ идет, в основном, в неизмененных глюкозных остатках. В этом случае

при возрастании количества звеньев структуры II должно образовываться относительно меньшее количество уроновых карбоксиллов, т. е. отношение U/C должно уменьшаться, что видно из данных табл. 2.

Таблица 3

Число структур III и IV на 100 элементарных звеньев

№ пробы	Структуры		Сумма III и IV
	III	IV	
15	55	32	87
19	74	25	99
20	84	22	106
24	93	16	109
28	107	9	116

трикарбоксицеллюлозы наряду со звеньями структур III и IV, вероятно, содержит и звенья структуры V. Действительно, в случае окисления структур II до III и I до IV количество общих карбоксиллов должно рав-

но количеству с образованием звеньев структуры IV (рис. 1,3). Наличие альдегидных групп заметно не влияет на скорость окисления в 1—5 ангидроглюкозных остатках по С₆ (структура IV), что подтверждается сравнением данных по окислению диальдегид- и исходной хлопковой целлюлозы (рис. 1,3 и 4). Из сравнения кривых 2, 3 и 4 видно, что скорость окисления альдегидных групп у С₂ и С₃ значительно больше скорости окисления гидроксильных групп у С₆. В табл. 1 приведены данные по окислению окислами азота

Таблица 2

Содержание общих, уроновых и неуроновых карбоксиллов в трикарбоксицеллюлозах

Содержание СНО-групп в исходной диальдегидцеллюлозе, %	Содержание СООН-групп после окисления окислами азота, %			U/C
	общие	уроновые	неуроновые	
18,20	34,00	8,10	25,90	0,30
24,70	40,80	6,30	34,50	0,20
28,30	47,50	4,10	43,40	0,10
36,90	51,80	2,30	49,50	0,05

Из данных о содержании неуроновых и уроновых карбоксиллов, рассчитанных на 100 элементарных звеньев молекулы трикарбоксицеллюлозы, найдено, что сумма окисленных глюкозных остатков равна в среднем 100 (табл. 3). Из этого можно заключить, что все глюкозные остатки окислены, т. е. содержат карбоксильные группы в положении 2, 3 или 6. Это подтверждается и тем, что хроматографически не удалось обнаружить глюкозу (за исключением менее окисленного образца 25) в гидролизатах трикарбоксицеллюлозы.

Рассмотрение данных о соотношении количеств общих, уроновых и неуроновых карбоксильных групп позволяет сделать вывод, что молекула

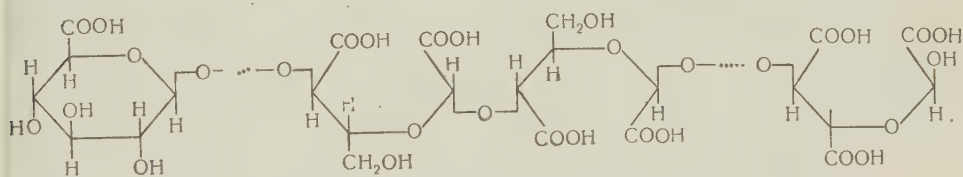
няться сумме карбоксилов у уроновых и у C_2 и C_3 , образовавшихся за счет окисления альдегидных групп в исходной диальдегидцеллюлозе. Данные табл. 4 показывают, что такого равенства нет.

Таблица 4

Теоретическое и экспериментально найденное содержание карбоксильных групп в элементарном звене трикарбоксицеллюлозы

Содержание СНО групп в исходном препарате, %	Содержание неуроновых $COOH$ -групп в трикарбоксицеллюлозах, %		Отклонение от теории, %
	рассчитанное	экспериментально найденное	
18,2	23,7	25,9	2,2
24,7	32,1	34,8	2,7
28,3	36,8	43,4	6,6
36,9	48,1	49,5	1,4

Из данных табл. 4 вычислено, что число звеньев структуры V составляет, примерно, 10—15 на 100 элементарных звеньев. На основании приведенных экспериментальных данных химическое строение полученных трикарбоксицеллюлоз можно представить следующей формулой:



Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

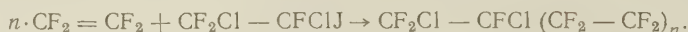
- ¹ G. F. Davidson, T. P. Nevell, J. Text. Inst., **46**, № 6, 407 (1955).
- ² W. K. Wilson, A. A. Padgett, Tappi, **38**, № 5, 292 (1955).
- ³ Н. Я. Ленишина, В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 559.
- ⁴ З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина и др., ЖПХ, **22**, № 8, 358 (1949).
- ⁵ В. Мее-соок, С. В. Руркес, Paper trade J., **123**, 35 (1946).
- ⁶ А. С. Салова, Журн. анал. хим., № 4, 354 (1946).

Академик И. Л. КНУНЯНЦ, В. В. ШОКИНА и ЛИ ЧЖИ-ЮАНЬ

ПЕРФТОРДИЕНЫ

В 1951 г. Хасселдин сообщил о теломеризации тетрафторэтилена йодом с образованием α , ω -дйодперфторалканов. Эта работа, имеющая целью получение бифункциональных производных перфторалканов, возбудила большой интерес; однако чрезвычайно низкая конверсия и образование трудно разделяемой смеси продуктов теломеризации не сделали сколько-нибудь доступным этот интересный тип соединений. Помимо этого, неспособность CF_2J -группировки к гетеролитическим реакциям сильно ограничивает возможность перехода от дйодидов к производным иных типов.

В отличие от Хасселдина показанная нами теломеризация тетрафторэтилена 1,2-дихлорйодтрифторэтаном легко регулируется и с высокими выходами образует смесь теломеров, от которых рядом обычных операций сделался возможным переход к α, ω -перфтордиолефинам. Теломеризация значительно облегчается применением перекиси бензоила.



При этом с хорошими выходами были выделены теломеры в индивидуально

Таблица 1

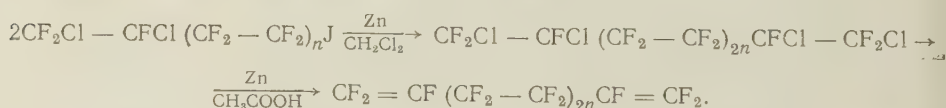
Отношение $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCI}$ к $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Т-ра реак- ции, °C	Время реак- ции, час	Выходы теломеров, % *		
			$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
4 : 1	90	8,5	53,1		
2 : 1	135	4	62,4	19,8	
1 : 1	130	5	57,0	24,0	4,5**
1 : 2	130	4	39,2	23,0	52,7**

* Считая на вошедший в реакцию 1,2-дихлорйодтрифторэтан.

** Считая от общего веса теломеров.

чистом виде с $n = 0, 1$ и 2. Как и во всех случаях, соотношение теломеров в продуктах реакции зависит от условий реакции и количества применяемого телогена. Перекиси бензоила во всех опытах брали 1% от взятого в реакцию 1,2-дихлорйодперфторэтана.

Действием металлического цинка на растворы теломеров в хлористом метиле в присутствии уксусного ангидрида были получены α -, β -, ϕ -, ω -тетрахлорперфторалканы, которые дехлорированием цинком в уксусной кислоте были превращены в α , ω -перфтордиены



Таким способом были получены перфтороктадиен-1,7 и перфтордодекадиен-1,11. Полученные перфтордиолефины открывают возможности для синтеза перфторированных дикарбоновых кислот и других бифункциональных соединений, а также для получения перфторированных полимеров типа полиэфиров, полиамидов, полиуретанов и других.

Экспериментальная часть

Теломеризация тетрафторэтилена 1,2-дихлор-4-йодперфторэтаном. В стальной вращающийся автоклав емкостью 250 мл помещали 200 г (0,72 моля) 1,2-дихлорйодперфторэтана и 2 г свежепереосажденной перекиси бензоила. Автоклав продували сухим азотом, охлаждали до -60° и эвакуировали; затем конденсировали в него 14 л (0,7 моля) тетрафторэтилена и нагревали при встряхивании в течение 4 час. при 130° . После охлаждения непрореагировавший тетрафторэтилен из автоклава перепускали в газометр (5 л), остаток перегоняли в вакууме на колонке (17 т. т.) и получили следующие фракции:

I. Не вошедший в реакцию 1,2-дихлорйодперфторэтан в количестве 108 г; т. кип. $47^{\circ}/150$ мм; $99-102^{\circ}/760$ мм.

II. 1,2-Дихлор-4-йодперфторбутан 72 г; выход 57%, считая на вошедший в реакцию 1,2-дихлорйодперфторэтан; т. кип. $66^{\circ}/67$ мм; n_D^{20} 1,4046; d_{20}^{20} 2,137. *MR* найдено 43,43; вычислено 43,18. Мол. вес: найдено 374; вычислено 379.

Найдено %: C 12,44; 12,08; F 36,21; 35,69
C₄F₇Cl₂J. Вычислено %: C 12,68; F 35,11;

III. 1,2-Дихлор-6-йодперфторгексан 75,5 г; выход 24%, считая на вошедший в реакцию 1,2-дихлорйодперфторэтан; т. кип. $81-82^{\circ}/35$ мм; n_D^{20} 1,3830; d_{20}^{20} 2,097. *MR* найдено 53,30; вычислено 53,00. Мол. вес: найдено 479,5; вычислено 479.

Найдено %: C 14,49; 14,72; F 44,07; 43,28
C₆F₁₁Cl₂J. Вычислено %: C 15,05; F 43,64

В колбе осталось 5 г густой кристаллизующейся массы (смесь высших теломеров). В тех же условиях из 93 г (0,3 моля) 1,2-дихлорйодперфторэтана, 1 г перекиси бензоила и 14 л (0,7 моля) тетрафторэтилена получено:

1. Не вошедшего в реакцию 1,2-дихлорйодперфторэтана 53 г.
2. 1,2-Дихлор-4-йодперфторбутана 21 г, выход 39%, считая на прореагировавший 1,2-дихлорйодперфторэтан.
3. 1,2-Дихлор-6-йодперфторгексана 15,8 г, выход 23%.
4. 1,2-Дихлор-8-йодперфтороктана 20 г, выход 24%, т. кип. $82^{\circ}/3$ мм. Мол. вес: найдено 569; вычислено 579.

Найдено %: C 16,69; F 49,11
C₈F₁₅Cl₂J. Вычислено %: C 16,58; F 49,22

5. Неидентифицированная смесь высших теломеров 20 г.

1,2,7,8-тетрахлорперфтороктан. К смеси 10,0 г (0,15 моля) гранулированного цинка, 34,0 г (0,3 моля) уксусного ангидрида и 50 мл сухого хлористого метилена при перемешивании постепенно прибавляли 56,9 г (0,15 моля) 1,2-дихлор-4-йодперфторбутана. Наблюдалось самопроизвольное разогревание. Прибавление йодида регулировали так, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась около 40° . По окончании прибавления йодида реакционную массу перемешивали 6 час. при 40° , затем при охлаждении добавляли 100 мл воды; нижний слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом магния и перегоняли с дефлегматором. Получено 29,9 г 1,2,7,8-тетрахлорперфтороктана; выход 80%, т. кип. $67-68^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,3604; d_{20}^{20} 1,840. *MR* найдено 60,19; вычислено 60,56. Мол. вес: найдено 505; вычислено 503,92.

Найдено %: C 19,61; F 52,96
C₈F₁₄Cl₄. Вычислено %: C 19,06; F 52,79

1,2,11,12-тетрахлорперфтордодекан. К смеси 13,5 г (0,2 моля) гранулированного цинка, 41 г (0,4 моля) уксусного ангидрида

и 150 мл сухого хлористого метилена при перемешивании добавляли постепенно 96 г (0,2 моля), 1,2-дихлор-6-йодперфторгексана в 50 мл хлористого метилена. Условия реакции описаны в предыдущем опыте. Продукт реакции вместе с цинком отфильтровывали, сушили и перегоняли. Получено 54 г 1,2,11,12-тетрахлорперфтордодекана; выход 77%; т. кип. $116^{\circ}/3$ мм; т. пл. $68-68,5^{\circ}$ (из CCl_4).

Найдено %: С 20,82; F 59,33
 $\text{C}_{12}\text{F}_{22}\text{Cl}_4$. Вычислено %: С 20,46; F 59,37

Перфтороктадиен - 1,7. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещали 60 мл лед. уксусной кислоты, 20 мл уксусного ангидрида, две капли концентрированной серной кислоты и 20 г гранулированного цинка.

При температуре кипения уксусной кислоты и перемешивании прибавляли постепенно 25 г 1,2,7,8-тетрахлорперфтороктана. Температура кипения реакционной смеси постепенно снижалась до 103° . Обратный холодильник заменяли дефлегматором, и продукт реакции отгоняли до тех пор, пока температура реакционной массы не повысилась вновь до 115° . К остатку добавляли 7 г цинка и продолжали нагревать еще 3 часа, затем вновь отгоняли продукт реакции до тех пор, пока дистилят при разбавлении водой переставал расслаиваться. Дистилляты объединяли, промывали водой, раствором бикарбоната натрия и сушили сульфатом магния. При перегонке с хорошим дефлегматором получено 13,1 г перфтороктадиена-1,7; выход 72,5%; т. кип. $105-107^{\circ}$; n_D^{20} 1,3020; d_{20}^{20} 1,695. *MR* найдено 40,52; вычислено 40,18.

Найдено %: С 26,72; F 73,24
 C_8F_{14} . Вычислено %: С 26,54; F 73,47

Перфтордодекадиен - 1,11. Смесь 250 мл уксусной кислоты, 50 мл уксусного ангидрида, две капли концентрированной серной кислоты, 40 г гранулированного цинка и 104 г тетрахлордодекадиена перемешивали при температуре кипения 6 час., после чего охлаждали, добавляли постепенно 200 мл воды, нижний слой отделяли, промывали водой, раствором бикарбоната натрия, вновь водой и сушили сульфатом магния. При перегонке с хорошим дефлегматором получено 43 г перфтордодекадиена, выход 52%, т. кип. $181-182^{\circ}$; n_D^{20} 1,3115; d_{20}^{20} 1,826. *MR* найдено 59,99; вычислено 59,78.

Найдено %: С 25,60; F 72,44
 $\text{C}_{12}\text{F}_{22}$. Вычислено %: С 25,62; F 74,38.

Остаток после перегонки вновь подвергали дехлорированию.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

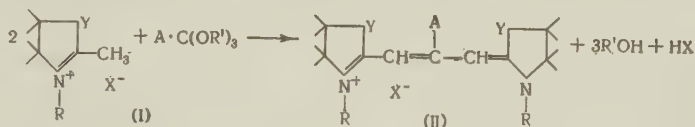
¹ R. Haszeldine, *Nature*, **167**, № 4239, 139 (1951).

И. И. ЛЕВКОЕВ, М. В. ДЕЙЧМЕЙСТЕР и Н. Н. СВЕШНИКОВ

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ 2-МЕТИЛБЕНЗТИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С ОРТОЭФИРАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 3 VII 1959)

Конденсация четвертичных солей α - и γ -метиленовых замещенных гетероциклических оснований (I) с ортоэфирами карбоновых кислот в пиридине (1-3), иногда в уксусном ангидриде (1), нитробензоле (4) или других растворителях (5) является общим методом получения карбоцианиновых красителей (II), например:

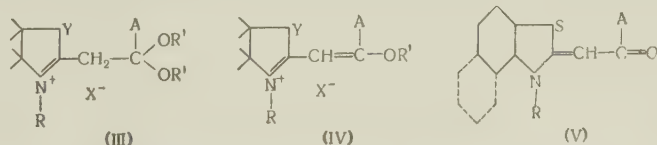


где Y — O, S, Se, NR₁, CH = CH и т. п.; A — H, алкил или арил; R и R₁ — алкил или арил; R' — алкил; X — кислотный остаток.

Красители образуются тем легче, чем ниже основность четвертичной соли (6, 7) и выше щелочность реакционной среды (7). Однако в ряде случаев, особенно при применении ортоэфиров уксусной и высших карбоновых кислот, карбоцианины получаются с низкими выходами, а иногда вообще не образуются. Большое влияние на выходы красителей оказывают также алкильная группа при атоме азота и кислотный остаток четвертичной соли (например, (2, 3, 8)).

Механизм этой интересной реакции до сих пор не выяснен. Предполагалось, что сначала реагируют между собой равномолекулярные количества четвертичной соли или соответствующего метиленового основания и ортоэфира (или гипотетического продукта его взаимодействия с кислотой, отщепляющейся от указанной соли (1)) с образованием четвертичной соли β , β -диалкоксиалкильного (III) (1, 9) или β -алкоксиалкенильного (IV) (9, 10) производного гетероциклического основания. Эти соединения затем образуют красители (II) со второй молекулой четвертичной соли (I) (или метиленового основания).

Однако соединения III и IV при этой реакции выделить не удавалось (ср. 11)). Было лишь показано, что при этом из четвертичных солей 2-метилбензтиазола и его производных в пиридине наряду с карбоцианинами образуются 2-ацилметил-3-алкилбензтиазолины (V) (9, 12).



С целью изучения этой реакции нами было исследовано взаимодействие одэтилата 2-метилбензтиазола, метил- и этил-*n*-толулсульфонатов 2-метил-

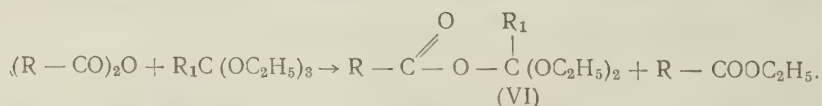
β -нафтотиазола с ортоуксусно- и ортопропионовыми эфирами при 100—140° без растворителя, а также в среде ангидридов карбоновых кислот.

При этом наряду с соответствующими карбоцианинами в отсутствие растворителя (выходы из йодэтилата 2-метилбензтиазола 20—35% от теоретического, из солей 2-метил- β -нафтотиазола 5—6%) были выделены в виде йодидов довольно труднорастворимые соединения со свойствами четвертичных солей. Эти соединения при нагревании с пиридином переходили в ацилметиленовые производные (V), а при взаимодействии с йодэтилатом 2- β -ацетанилиновинилбензтиазола (в спирте + $N(C_2H_5)_3$) образовывали 9-этокситиадикарбоцианины. Указанные свойства показывают, что эти соединения представляют собой йодаклаты 2- β -этоксикалкенилбензтиазолов и - β нафтотиазолов (ср. ⁽¹³⁾), с которыми в смешанной пробе они действительно не показали депрессии температуры плавления. Так, из йодэтилата 2-метилбензтиазола (0,01 моля) и ортоуксусноэтилового эфира (0,02 моля) (6 час. при 130°) был получен йодэтилат 2- β -этоксипропенилбензтиазола (выход 20% от теоретического, бесцветные кристаллы с т. пл. 151—152°), а из этил-*n*-толусульфата 2-метил- β -нафтотиазола (2 час. при 135—140°) — йодэтилат 2- β' -этоксипропенил- β -нафтотиазола (выход 52%; слегка зеленоватые пластинки с т. пл. 164—166°).

Из реакционной смеси, кроме того, были выделены соответствующие ацилметиленовые производные V (выходы в приведенных выше случаях 10 и 7% от теоретического), образование которых, по-видимому, объясняется термическим разложением четвертичных солей (IV). Те же продукты были получены при взаимодействии указанных выше солей 2-метилбензтиазола и 2-метил- β -нафтотиазола с ортоэфирами в среде ангидрида отвечающей им карбоновой кислоты. При этом количество образующихся красителей заметно увеличивается (в случае производных 2-метил- β -нафтотиазола до 32% от теоретического). Реакция протекает уже при 90—100°.

Интересно, что при нагревании (2 часа при 95—100°) этил-*n*-толусульфата 2-метил- β -нафтотиазола (0,005 моля) с ортопропионовым эфиром (0,01 моля) в уксусном ангидриде (2,5 мл) кроме продуктов, отвечающих ортоэфиру, было выделено значительное количество 2-ацетилметилен-3-этил- β -нафтотиазолина (т. пл. 182—184° ⁽¹⁴⁾). Аналогично с ортоуксусноэтиловым эфиром в пропионовом ангидриде получается 2-пропионилметиленовое производное (т. пл. 120—121° ⁽¹⁴⁾).

Указанная соль при нагревании в этих условиях с ангидридами карбоновых кислот практически не изменяется, поэтому, возможно, образование этих ацилметиленовых производных связано с взаимодействием ортоэфира с ангидридом кислоты и получением смешанного ангидридоэфира (VI) (ср. ⁽¹⁵⁾):



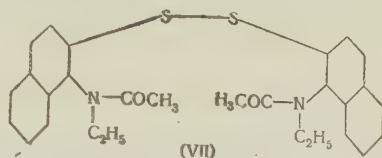
Можно предполагать, что соединения строения VI способны реагировать с солями I с образованием как карбоцианинов (подобно диэтоксиметилацетату ⁽¹⁶⁾), так и ацилметиленовых производных. Нами были также исследованы продукты, образующиеся при кипячении смеси этил-*n*-толусульфата 2-метил- β -нафтотиазола с ортопропионовым эфиром в пиridине ⁽⁹⁾. При этом кроме 3,3', 9-триэтил-4, 5, 4', 5'-дибензотиакробоцианина и 2-пропионилметилен-3-этил- β -нафтотиазолина ⁽⁹⁾ были выделены два бесцветных вещества нейтрального характера с т. пл. 173—174° и 73—74°, а также, в виде йодида, небольшое количество легко растворимой четвертичной соли (т. пл. 152—156°), отличной по свойствам от йодэтилата 2- β' -этоксипропенил- β -нафтотиазола (т. пл. 165—166°).

Свойства первого из этих соединений (образование вторичного амина при кипячении с соляной кислотой, получение вещества со свойствами тиофенола при восстановлении сернистым натрием), а также результаты его

анализа показывают, что оно представляет собой бис-(1-N-ацетил-N-этил-аминонафтил-2)-дисульфид (VII).

Найдено %: N 5,86; 5,84; S 13,28
 $C_{28}H_{28}O_2N_2S_2$. Вычислено %: N 5,73; S 13,12

Исследование строения двух других веществ продолжается.



Количество дисульфида (VII) заметно увеличивается, если четвертичная соль растворяется в пиридине, а затем прибавляется ортоэфир (выход карбоцианина при этом снижается).

Как оказалось, дисульфид (VII) образуется со значительным выходом при кипячении раствора этил-*n*-толулсульфоната 2-метил- β -нафтотиазола в пиридине (через 6 час. — 37%). Очевидно, разрыв тиазольного кольца в этой соли происходит значительно легче, чем в случае четвертичных солей 2-метилбензтиазола (ср. (17)). Таким образом показано, что четвертичные соли 2-метилбензтиазола и его производных реагируют с ортоэфирами уксусной и пропионовой кислот при нагревании (без растворителя или в ангидридах этих кислот) с образованием четвертичных солей 2- β -алкокси-алкенилбензтиазолов (IV).

Вопрос о том, являются ли эти соединения (IV) промежуточными или побочными продуктами при получении карбоцианиновых красителей при конденсации четвертичных солей (I) с ортоэфирами карбоновых кислот в пиридине (2, 3), требует дополнительного изучения, так как в этих условиях они быстро разлагаются (13).

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
3 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. König, Ber., 55, 3293 (1922); W. König, W. Meier, J. prakt. Chem., 109, 324 (1925); F. Bayer Co., W. König, Герм. пат. 410487; Chem. Zbl., 1, 2729 (1925); Франц. пат. 578435; Chem. Zbl., 1, 1454 (1925). ² F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1927, 2796; 1928, 3160. ³ L. G. S. Brooker, F. L. White, J. Am. Chem. Soc., 57, 2480 (1935). ⁴ A. E. van Dormael, J. Libeer, Sci. Ind. Photogr., 20, 451 (1949). ⁵ H. Wührmann, Sci. Ind. Photogr., 21, 1 (1950). ⁶ А. И. Киприанов, Диссертация, Харьков, 1940. ⁷ L. G. S. Brooker, S. G. Dent et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 4335 (1953). ⁸ F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1929, 2598. ⁹ И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, Тр. Научн.-иссл. кинофотоинст., 7, 15 (1944). ¹⁰ Y. Mizuno, V. Tanabe, J. Pharm. Soc. Japan, 73, 227 (1953); Chem. Abstr., 48, 475 (1954). ¹¹ K. Taki, J. Sci. Res. Inst. Japan, 45, 95 (1951); Chem. Abstr., 46, 4530 (1952). ¹² И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, Авт. свид. СССР 66870. ¹³ Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев и др., ДАН, 88, 281 (1953). ¹⁴ Eastman Kodak Co., Брит. пат. 466269; Chem. Zbl., 2, 4393 (1937); Герм. пат. 670505; Chem. Zbl., 1, 2876 (1939). ¹⁵ H. W. Post, E. R. Erickson, J. Org. Chem., 2, 260 (1937). ¹⁶ Eastman Kodak Co., S. G. Dent, L. G. S. Brooker, Пат. США 2537880; Kodak Co., Брит. пат. 669174. ¹⁷ L. G. S. Brooker, F. L. White, J. Am. Chem. Soc., 57, 547 (1935).

Ф. Ш. МУРАТОВ и член-корреспондент АН СССР А. В. НОВОСЕЛОВА

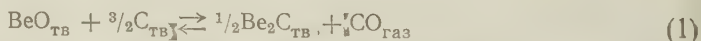
ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ УГЛЕРОДОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Взаимодействие окиси бериллия с углеродом изучалось рядом авторов. Лебо (1), а затем другие исследователи (2, 3) показали, что при восстановлении окиси бериллия углеродом на воздухе или в инертной атмосфере при высоких температурах получается карбид бериллия. Кроль и Шлехтон (4), изучая восстановление окиси бериллия в вакууме, нашли, что реакция восстановления начинается при 1315°С, а при 1500°С в конденсате был обнаружен металлический бериллий. М. В. Смирнов и Н. Я. Чукреев (5) методом э. д. с. исследовали реакцию $\text{Be}_{\text{ТВ}} + \frac{1}{2}\text{CO}_2 = \text{BeO}_{\text{ТВ}} + \frac{1}{2}\text{C}_{\text{граф}}$ в интервале 682—1040°С. В настоящей работе исследовано равновесие в системе окись бериллия — углерод манометрическим методом в интервале 1400—2000°С. Манометрический метод является наиболее удобным для исследования равновесия в системах окись металла — углерод при высоких температурах. Этот метод был успешно применен в ряде работ, например при исследовании системы двуокись циркония — углерод (6, 7), двуокись кремния — углерод (8).

Экспериментальная часть

Окись бериллия получена прокаливанием при 1100°С гидроокиси бериллия. Последняя получалась осаждением аммиаком из раствора двукратно перекристаллизованного нитрата бериллия. Для восстановления использовался древесный уголь, обеззоленный путем обработки плавиковой и соляной кислотами. Исходные вещества были отсеяны до тонины 200 меш и прокалены в вакууме при 2000°С. Стехиометрические количества окиси бериллия и углерода тщательно перемешивали и прессовали в штабики под давлением 300 кг/см².

Исследование равновесия в реакции



проводилось на специальной установке, в основных чертах сходной с описанной в работе (9). Установка представляет собой печь сопротивления с графитовым нагревателем, соединенную с манометрами, вакуумной системой и системой для получения и очистки окиси углерода. Температура печи измерялась оптическим пирометром с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$. Пирометр был откалиброван в условиях опыта по термопаре $\text{Mo} - \text{Mo/Al}$, введенной непосредственно в печь. Термопара предварительно была откалибрована по точкам плавления Rh, Pt и Pd («проволочным» методом). Давление при установлении равновесия измерялось манометром Мак-Леода (при давлении ниже 6 мм) и U-образным ртутным манометром (при давлении выше 6 мм). Печь с манометром помещалась в водяной термостат, температура которого составляла $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Перед работой производилась десорбция газов из нагревателя при температуре на 100—150° выше температуры опыта до давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Реакционная смесь забрасывалась в рабочую зону нагревателя после десорбции газов из него без нарушения

вакуума. Однако было замечено, что реакционная смесь, несмотря на предварительный прогрев компонентов в вакууме, содержит значительное количество адсорбированных газов. Для их удаления тигель с реакционной смесью нагревался в течение нескольких минут при температуре опыта и при откачке. После этого печное пространство отключалось от вакуумных насосов и производилось наблюдение за изменением давления в системе. Равновесие считалось достигнутым, если давление оставалось постоянным в течение 4—6 час. В ряде опытов был применен динамический метод. Впуск

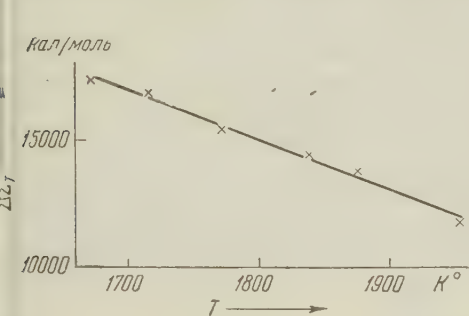


Рис. 1. Зависимость изменения свободной энергии от температуры для реакции (1)

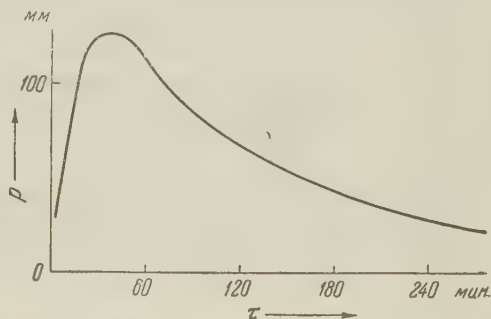


Рис. 2. Кинетическая кривая, полученная при 2160°K

определенного количества окиси углерода в систему производился дозировочными кранами. В некоторых опытах равновесие достигалось с двух сторон. В основу расчетов положены данные, полученные статическим и динамическим (в прямой реакции) методами.

Продукты реакции подвергались химическому и рентгенофазовому анализам. Химический анализ производился на $C_{\text{общ}}$, $\text{Be}_{\text{общ}}$, $C_{\text{связ}}$ и $C_{\text{своб}}$.

$C_{\text{общ}}$ определялся сжиганием навески в токе кислорода. $\text{Be}_{\text{общ}}$ определялся весовым методом в виде BeO после длительного кипения навески с серной кислотой (1:1). Оставшийся $C_{\text{своб}}$ фильтровался через кварцевый фильтр и определялся сжиганием.

$C_{\text{связ}}$ в карбиде определялся путем гидролиза карбида концентрированной щелочью. Выделявшийся в результате гидролиза метан определялся сжиганием.

На основании произведенных опытов установлено, что равновесного давления можно достичь только в интервале температур $1700\text{—}1950^{\circ}\text{K}$. В продуктах восстановления при этих температурах содержались карбид бериллия и непрореагировавшие окись бериллия и углерод. При более высоких температурах давление окиси углерода, достигнув сначала максимума, начинает резко уменьшаться, никогда не достигая определенной величины. Результаты измерения давления в интервале $1700\text{—}1950^{\circ}\text{K}$ и изменение свободной энергии реакции представлены в табл. 1.

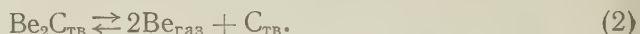
Таблица 1

	Температура, $^{\circ}\text{K}$					
	1673	1716	1773	1837	1873	1953
Давление в мм рт. ст.	4,0	5,5	9,5	15,0	19,0	36,0
ΔZ_T в кал/моль	17430	16793	15437	14315	13713	11824

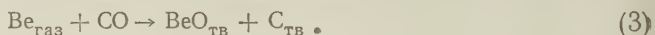
В координатах $\Delta Z_T - T$ зависимость изменения свободной энергии от температуры носит линейный характер (рис. 1). Последнее обстоятельство, а также анализ продуктов восстановления позволяют сделать вывод, что в интервале $1700\text{—}1950^{\circ}\text{K}$ мы имеем дело с равновесным состоянием,

отвечающим реакции (1); зависимость $\Delta Z_T = (1700-1950^\circ)$ от температуры для реакции (1) выражается уравнением $\Delta Z_T = 50864 - 19,22 T$. Отсюда $\Delta H_T (1700-1950^\circ) = 50864$ кал/моль и $\Delta S_T (1700-1950^\circ) = 19,92$ э. е.

Как уже указывалось, при более высоких температурах на кинетической кривой отмечается максимум. На рис. 2 приведена такая кривая, полученная при 2160° К . В продуктах реакций, отвечающих подъему на кривой, содержатся Be_2C , BeO и C . В продуктах реакции, отвечающей спаду на кинетической кривой, содержится почти чистый углерод. Время, в течение которого сохраняется максимальное давление, зависит от количества реакционной смеси. Чем меньше навеска, тем меньше это время. На холодных частях нагревателя обнаруживается значительное количество возгона. По данным рентгенофазового анализа, возгон содержит линии, отвечающие окиси бериллия и углероду, а также небольшое количество слабых линий какой-то новой фазы, которые не могут быть отнесены ни к Be_2C , ни к C , Be и BeO . Давление пара окиси бериллия при $1950-2250^\circ \text{ К}$ крайне мало ⁽¹⁰⁾, так что появление значительного налета окиси бериллия нельзя объяснить простым испарением ее из реакционной зоны. Вероятный механизм реакций, происходящих в интервале $1950-2250^\circ \text{ К}$, можно представить так. С температуры 1950° начинается незначительная диссоциация карбида бериллия



Если использовать данные Поллока ⁽¹¹⁾ и путем экстраполяции найти давление пара бериллия над карбидом бериллия при 1950° К , то оно оказывается равным $\sim 0,7$ мм. При наличии окиси углерода идет реакция



Последней реакцией объясняется появление окиси бериллия на холодных частях нагревателя одновременно с углеродом. Таким образом, начиная с 1950° , равновесие реакции (1) за счет реакций (2) и (3) сдвигается вправо. Время, в течение которого сохраняется максимальное давление, по такому объяснению действительно должно зависеть от количества реакционной смеси.

Приносим благодарность К. Н. Семененко за проведенные рентгенофазовые исследования.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 VII 1959

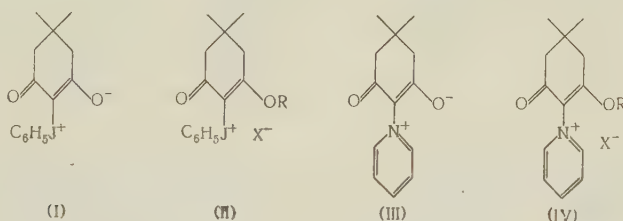
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Лебеац, J. Phys. Chem., **4**, № 3, 222 (1899). ² J. H. Coombs, W. J. Kosshuba, J. Electrochem. Soc., **99**, № 3, 115 (1952). ³ M. W. Mallet et al., J. Electrochem. Soc., **101**, № 6, 298 (1954). ⁴ W. J. Kroll, W. Schlechton, J. Electrochem. Soc., **93**, № 5, 247 (1948). ⁵ М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, Журн. неорганич. хим., **3**, в. 11, 2445 (1958). ⁶ В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, В. А. Эпельбаум, ДАН, **104**, № 4, 567 (1955). ⁷ Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Журн. прикл. хим., **25**, № 7, 744 (1952). ⁸ П. В. Гельд, В. К. Кузнецова, Сталь, № 2, 103 (1950). ⁹ В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, В. А. Эпельбаум, ЖФХ, **29**, № 4, 629 (1955). ¹⁰ N. D. Erway, R. L. Seifert, J. Electrochem. Soc., **98**, № 2, 83 (1951). ¹¹ B. D. Pollock, J. Phys. Chem., **63**, № 4, 587 (1959).

О. Я. НЕЙЛАНД и академик АН ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ

О СТРУКТУРЕ НЕКОТОРЫХ ЭНОЛЯТБЕТАИНОВ 5,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНДИОНА-1,3

Взаимодействием 5,5-диметилциклогександиона-1,3 (димедона) с йодобензолом Гудриниеце и нами ⁽¹⁾ было получено новое соединение, названное фенилдимедонилйодоном, которому приписана структура внутренней соли (I).



Настоящая работа посвящена исследованию ультрафиолетовых и инфракрасных спектров поглощения йодона (I) и его производных. Кроме йодона, были исследованы спектры поглощения N-димедонилпиридиний-энолятбетаина (III). Такое соединение образуется при расщеплении борфторида фенил-(О-этилдимедонил)-йодония (II) ($R = C_2H_5$, $X = BF_4$) в присутствии пиридина после омыления эфирной группировки и проявляет глубокую аналогию в свойствах с йодоном (образует аддукты с кислотами, легко алкилируется). Аналогичные бетаины — производные дибензоилметана — описаны Крёнке ⁽²⁾.

Главной задачей спектральных исследований было доказать или опровергнуть энолятанионную структуру данных соединений. Известно, что в у.-ф. спектрах легко отличается энолятанионная форма от энольной по bathochromному сдвигу K -полосы ⁽³⁾, для димедона соответственно 283 мμ и 258 мμ ⁽³⁾.

Принимая во внимание, что заместители у активной метиленовой группы тоже вызывают некоторый bathochromный сдвиг ⁽⁴⁾, естественно было ожидать поглощения исследуемых соединений (I) и (III) около 300 мμ. В противоположность этому как йодон, так и пиридинийбетаин характеризуются максимумом 260 мμ. В кислых растворах обнаруживается только незначительный сдвиг, связанный с образованием неионизированных форм (II) и (IV) ($R = H$), и спектр соответствует энольно-эфирным производным (II) и (IV) ($R = C_2H_5$) (см. рис. 1 и 2).

Аномалии показывают и и.-к. спектры поглощения. Сперва для выяснения характеристических частот энолятанионной группировки были сняты спектры натриевой, тетраметиламмониевой и дифенилйодониевой солей димедона в твердом виде и в растворе хлороформа (кроме натриевой соли) и натриевой соли 2-йоддимедона. Оказалось, что энолятанионная система димедона характеризуется чрезвычайно интенсивным поглощением в районе $1510-1530\text{ см}^{-1}$ (анион 2-йоддимедона в районе $1480-1500\text{ см}^{-1}$). Иногда наблюдается и второй менее интенсивный максимум или перегиб в районе

1560—1570 см^{-1} . По сравнению с частотами энольных эфиров димедона (1610 см^{-1} для двойной связи и 1660 см^{-1} для карбонила ⁽⁵⁾) в энolate обнаруживается сильное смещение частот, что, очевидно, связано с образованием симметричной системы с сильно деформированными карбонильными группами и двойной связью ⁽⁶⁾.

Оказалось, что йодон в хлороформном, бензольном и спиртовом растворах в области двойных связей характеризуется только одной очень

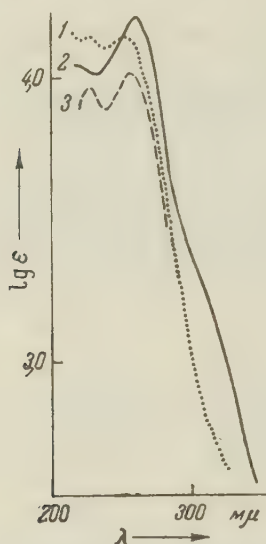


Рис. 1. У.-ф. спектры поглощения фенилдимедонийодона. Растворитель метанол: 1 — фенилдимедонийодон + HBF_4 ; 2 — фенилдимедонийодон; 3 — борфторид фенил-(О-этилдимедонил) - йодония

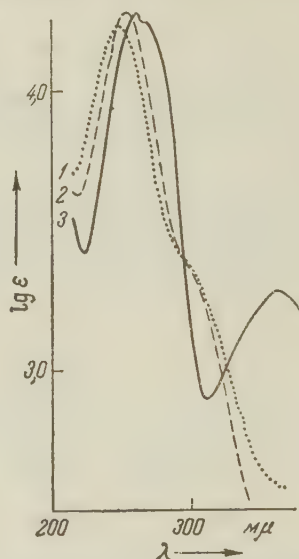
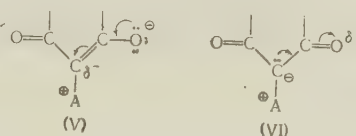


Рис. 2. У.-ф. спектры поглощения N-димедонилпиридинийэнолятбетайна. Растворитель метанол: 1 — N-димедонилпиридинийэнолятбетайн + HCl ; 2 — борфторид O-этилдимедонилпиридиния; 3 — N-димедонилпиридинийэнолятбетайн

интенсивной полосой соответственно при 1568 , 1581 и 1563 см^{-1} . В твердом виде йодон в этой области имеет 2 интенсивные полосы при 1531 и 1602 см^{-1} , а гидрат йодона характеризуется очень интенсивным поглощением при 1551 см^{-1} , кроме мало интенсивных полос при 1599 см^{-1} и 1647 см^{-1} . Аддукты йодона с хлористым водородом (II, $\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$), азотной кислотой (II, $\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{NO}_3$) и метилсерной кислотой (II, $\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{CH}_3\text{SO}_4$) показывают нормальные частоты двойной связи и карбонильной группы соответственно при 1586 и 1645 см^{-1} , 1599 и 1661 см^{-1} , 1609 и 1655 см^{-1} . Аналогично пиридинийбетайн (III) в растворе хлороформа очень интенсивно поглощает при 1539 см^{-1} , кроме слабого поглощения пиридиниевого кольца при 1600 см^{-1} и 1627 см^{-1} . В твердом виде наблюдаются полосы при 1544 , 1600 и 1627 см^{-1} . Для дигидрата бетайна (III $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) появляется интенсивная полоса при 1514 см^{-1} , кроме полос при 1594 и 1628 см^{-1} . Перхлорат (IV) ($\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$) характеризуется поглощением нормальной энольной системы (1619 , 1929 и 1655 см^{-1}).

Из полученных данных следуют некоторые интересные выводы. Димедонный остаток как в йодоне, так и в пиридинийбетайне, несомненно, существует в симметричной анионной форме, кроме твердого состояния йодона, где, возможно, имеет место димеризация ^(7, 8). Но распределение электронной плотности в нормальном энolate-анионе и анионе типа энolate-бетайна, очевидно, в значительной степени отличается. Если в нормальном энolate-анионе плотность электронов наибольшая на кислородных атомах, как бо-

лее электроотрицательных, и двойная связь несет полуторный характер (⁶), то в энолятбетайнах под влиянием положительного заряда непосредственно около атома активной метиленовой группы электронная плотность перераспределяется в сторону активной метиленовой группы. Этим самым изменяются спектральные характеристики: частота двойной связи увеличивается, а К-полоса в у.-ф. спектрах испытывает гипсохромный сдвиг. Следовательно, встает вопрос о локализации заряда или на кислороде, или на углероде, что уже в свое время обсуждалось Крёнке (⁹). Существуют две возможности отображения структуры энолятбетайнов (имея в виду, что оба кислородных атома равноценны):



Можно предполагать, что локализация электронного заряда в сильной степени зависит от природы заместителя А, а также от растворителя, однако в большей мере спектральные свойства удовлетворяет формула (V).

Экспериментальная часть

Тетраметиламмониевая соль димедона. Раствор гидроокиси тетраметиламмония насыщали димедоном и упаривали в вакууме. Очищали, переосаждая из хлороформа абсолютным эфиром. Получили желтоватые, чрезвычайно гигроскопичные иголочки. Т. пл. 223° (с разл.).

Найдено %: N 6,27
 $C_{12}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 6,57

Дифенилйодониевая соль димедона. Получена аналогично предыдущей соли. Переосаждением из абс. спирта абс. эфиром были выделены желтоватые неустойчивые кристаллы, т. пл. 107—110°.

Найдено %: J 30,35
 $C_{20}H_{21}O_2J$. Вычислено %: J 30,24

Н-димедонилпиридинийэнолятбетайн (III). Перемешивали 22,9 г (0,05 моля) борфторида (II, R = C₂H₅, X = BF₄) с 15 мл пиридина при 20° 10 час. Кристаллы отсасывали, обрабатывали 7 мл конц. HCl 5 час. на кипящей водяной бане, прибавляли 10 мл воды, 13 г поташа и энергично встряхивали 2 раза с 200 мл дихлорэтана. После отгонки дихлорэтана получили 7 г (64%) бетайна — темно-желтые кристаллы (из смеси абс. спирта и абсолютного эфира), т. пл. 197—198°.

Найдено %: N 6,64; 6,39
 $C_{13}H_{15}O_2N$. Вычислено %: N 6,45

Дигидрат — светло-желтые иголочки, т. пл. 88—90°.

Найдено %: N 5,39; 6,05
 $C_{13}H_{19}O_4N$. Вычислено %: N 5,53

Перхлорат — слегка желтоватые призмы (из абс. спирта и абс. эфира), т. пл. 182—184°.

Найдено %: N 4,93
 $C_{13}H_{16}O_6NCl$. Вычислено %: N 4,41

Спектры сняты на приборах СФ-4 и ИКС-12. Твердые образцы исследовались в виде пасты с вазелиновым маслом.

Рижский политехнический
институт

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Гудринице, О. Нейланд, Г. Ванар, ЖОХ, 27, 2737 (1957).
² F. K r ö h n k e, Ber., 68, 1177 (1935). ³ E. R. Blout, V. W. Eager, D. C. Silverman, J. Am. Chem. Soc., 68, 566 (1946). ⁴ О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванар, Усп. хим., 28, 436 (1959). ⁵ C. L. Angell, R. L. Werner, Aust. J. Chem., 6, 294 (1953). ⁶ R. Mescke, E. Funck, Zs. Elektrochem., 60, 1124 (1956). ⁷ F. M. Weinger, M. Mausner, J. Am. Chem. Soc., 80, 4535 (1958). ⁸ Т. И. Хотсянова, ДАН, 110, 71 (1950). ⁹ F. K r ö h n k e, W. Heffe, Ber., 70, 1720 (1937).

Член-корреспондент АН СССР А. В. НИКОЛАЕВ и А. А. СОРОКИНА

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИОННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

При изучении равновесных систем, описывающих экстракцию эфиром уранилнитрата, одним из нас был установлен эффект самовысаливания (¹, ²), в частности пороговое увеличение экстракционного извлечения с концентрацией. При экстракции азотнокислых тория и алюминия амиловым спиртом явно обнаружился эффект взаимного высаливания (¹), где тот агент, который обычно называется высаливателем ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), преимущественно высаливает из водной фазы, но сам высаливается из органической фазы экстрагируемым веществом ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4$).

Очень большой интерес представляет изучение взаимного влияния при экстракции редкоземельных элементов, так как они всегда встречаются совместно. Простейшим случаем интересующего нас эффекта является изменение извлечения с собственной концентрацией. Было изучено изменение с концентрацией извлечения трибутилфосфатом (ТБФ) неодима, самария и иттербия; среда — азотная кислота (реактивная). Прямое определение кислотности в опытах после введения солей редкоземельных элементов дало ее нормальность около 12. Далее мы ее обозначаем конц. HNO_3 . ТБФ во всех опытах перед экстракцией насыщался той же кислотой. С целью уменьшения изменения концентрации водного раствора экстракция велась при соотношении объемов фаз водная : органическая = 3 : 1. Для аналитических целей пользовались радиоактивными метками: Nd^{147} , Sm^{153} , Yb^{175} , V^{90} , Ho^{166} . Для церия IV уменьшение извлечения с концентрацией отмечено было ранее (см. (³)). О методике см. подробнее (⁸).

Из табл. 1 явствует, что вместо самовысаливания (увеличения извлечения с концентрацией) для редкоземельных элементов наблюдается обратный эффект, именно его мы предлагаем назвать самовсаливанием. Малого высаливающего эффекта для р.з.э. следовало ожидать в связи с их значительно большими радиусами ионов (1,22—0,99 Å) по сравнению с такими признанными высаливателями, как Al^{3+} , Fe^{3+} и др. (0,57; 0,67 Å). Объяснение эффекта всаливания довольно просто — ограниченность растворимости TR в органической фазе. Чем больше извлечение, тем раньше должна прояв-

Таблица 1

Элемент	Содержание $\text{Э}_2\text{O}_3$ (в %) в исходн. растворе	Извлечение, %	Конц. водной фазы, %	Конц. орган. фазы, %
Nd	Инд.	14	(86)	(42)
	2	14	1,72	0,84
	5	14	4,3	2,1
	20	10	18,0	6,0
Sm	Инд.	37	(63)	(111)
	2	35	1,3	2,1
	5	35	3,25	5,25
	20	16	16,8	9,6
Yb	Инд.	93	(7)	(279)
	2	78	0,44	4,68
	5	58	2,1	8,7
	20	16	16,8	9,6

Примечание. Значения концентрации, приведенные в скобках, даются в % от исходной водной фазы. Величины более 100 % отвечают концентрированию в органической фазе.

ляться эта особенность эффекта всаливания, как убедительно видно для иттербия. Для Nd и Sm постоянство извлечения, напротив, сохраняется от индикаторной концентрации до 5% и, вероятно, несколько далее; оно отмечено ранее (⁴). Указанное различие имеет важное практическое значение — отделение иттриевых редкоземельных элементов должно быть более удачным при малых концентрациях и ухудшаться при больших, когда извлечение для них становится почти одинаковым с цериевой группой (даже при отсутствии взаимного влияния).

Для выяснения собственно взаимного влияния были предприняты две серии опытов. Первая серия должна была выяснить влияния концентрации цериевых земель, в частности дидима (получение (⁵)), на извлечение трибутилфосфатом неодима, самария, иттрия, гольмия и иттербия; среда — та же азотная кислота; отношение водной фазы к органической 3 : 1. Извлечение определялось с помощью радиоактивных меток (см. выше). Состав дидима по спектральным данным:

Nd	Pr	Sm	La	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	V
55	17	3,7	7,0	0,72	0,7	<0,4	<0,1	0,04	0,04	<0,1%

Полученные результаты сведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Содерж. дидима (%) Э ₂ O ₃)	Nd, %	Sm, %	Y, %	Ho, %	Yb, %
0 *	14,0	37,0	85,6	78,6	92,6
2	14,0	39,0	83,9	77,0	90,5
5	14,0	34,1	81,2	76,9	86,7
20	8,9	30,3	70,0	70,2	89,6

* Эти данные совпадают с имеющимися в литературе (⁷).

Интересно, что 2—5% концентрация дидима не влияет во всех случаях, а 20% — уменьшает извлечение индикаторных количеств для всех взятых р.з.э., кроме иттербия. При этом эффект последовательно уменьшается от неодима к гольмию. Отсутствие влияния для иттербия и отмеченное уменьшение эффекта для Y и Ho навело на мысль, что иттриевые земли будут влиять сильнее друг на друга и особенно на цериевые земли. С этой целью была предпринята вторая серия опытов с иттриевым концентратом следующего состава (по спектральным данным):

Nd	Pr	Sm	La	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Tu	Lu	V
2,5	0,7	2,4	4,3	≤0,1	4,0	1,4	5,2	4,3	0,9	6,5	1,45%

Было изучено его влияние на извлечение в тех же условиях и для тех же активных р.з.э. (вводились их индикаторные количества: Nd¹⁴⁷, Sm¹⁵³, Yb¹⁷⁵, V⁹¹, Ho¹⁶⁶).

Даже 2% концентрация этой добавки влияет очень заметно во всех случаях; уменьшение извлечения, например неодима, больше чем для 20% раствора его собственной соли. Для 5% концентрации у самария извлечение оказывается почти в 2 раза меньше, чем для 20% раствора его соли.

Для иттербия при равных концентрациях добавки и собственной соли понижение извлечения одинаково. Так как извлечение для Y, Ho и Yb велико, то концентрация водной фазы после экстракции значительно падает

и повторная операция естественно дает заметное увеличение извлечения (в табл. 3 даются также величины повторного извлечения).

Закономерное уменьшение извлечения Y и Ho с концентрацией свидетельствует, что и их собственные соли добавляемой Y фракции должны давать аналогичный эффект. Таким образом, отмеченное выше поведение Yb при различных концентрациях его соли можно считать типичным и для всей иттриевой группы.

Таблица 3

Содержание иттриевого концентрата (% $\text{Э}_2\text{O}_3$).	Nd, %	Sm, %	Y, %	Ho, %	Yb, %
0	14	37	85,6	78,6	92,6
2	8,7	33	65,1; 79,9	52; 70,5	77; 83
5	7,1	18	45,6; 67,0	32; 55,6	59,4; 74,5
20	3,0	3	23,7; 14,0	149 —	19,7; 29,0

Сильное влияние иттриевого концентрата указывает на механизм эффекта, особенно это ясно для неодима и самария с их малым извлечением — высаливание из органической фазы.

Очень показателен для механизма взаимного влияния опыт извлечения индикаторного количества гольмия в присутствии 0,2 г дидима и 1,0 г CeO_2 в 10 мл раствора. При первой экстракции в ТБФ перешло около 75% Ce IV* и извлечение гольмия было 40—68,8%, а при второй и третьей экстракции, уже без действия Ce IV, 81 и 83,6%. Последние величины близки к тем, которые были получены для одного 2% раствора дидима.

В этом же эффекте лежит причина одинакового извлечения Ce IV из растворов чистой соли и всей смеси р.з.э. ⁽³⁾; им же определяется высокое качество экстракта Ce IV, в частности отсутствие извлечения празеодима даже в индикаторных количествах ⁽³⁾.

Помимо научного интереса наблюдаемые факты имеют и практическое значение:

1. Расчет извлечения для суммы р.з.э. по $K_{\text{расп}}$ отдельных элементов не будет отвечать фактам из-за высаливающего эффекта, т. е. из-за взаимного влияния. Этим объясняется отмечаемое в ряде статей несоответствие расчета по $K_{\text{расп}}$ и фактического извлечения ⁽⁴⁾.

2. Разделение р.з.э. при малых концентрациях должно протекать легче, чем при высоких. Из всего приведенного материала следует, что вначале нужно выделить иттриевые редкоземельные элементы как сильно влияющие. Это даст их концентрат; для оставшихся в одной фазе цериевых земель извлечение будет близко к теоретическому до 5% и даже большей их концентрации.

3. Дочистку концентратов цериевых элементов следует вести при больших концентрациях водной фазы и малых объемах ТБФ. Извлечение цериевых земель будет минимально, а отделение иттриевых — очень значительно.

4. Для иттербия и лутетия следует признать максимальное влияние на извлечение других р.з.э. Для этих элементов, видимо, максимальна прочность сольватов с ТБФ (проявление лантанидного сжатия).

5. Экстракция церия IV трибутилфосфатом дает хороший продукт вследствие высаливания церием IV всех других р.з.э. из органической фазы. В этом же лежит причина одинакового извлечения Ce IV из раствора одной его соли и смеси р.з.э.

* Т. е. церий IV мог действовать только через органическую фазу.

6. Из ТБФ возможно вымывание р.з.э. последовательно, так же как это сделано Виккери для водных растворов с трилоном В ⁽⁶⁾. При этом промывка даже 5% концентратом иттриевых земель или Ce IV должна освободить экстракт от La, Ce III, Pr, Nd и отчасти Sm.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

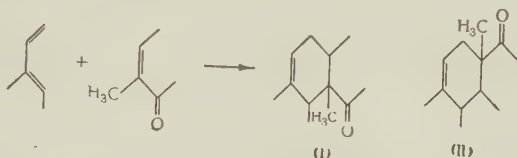
- ¹ А. Г. Курнакова, А. В. Николаев, Журн. неорг. хим., № 6, 228 (1958).
² А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, Журн. неорг. хим., № 6, 237 (1958).
³ А. В. Николаев, А. А. Сорокина, А. С. Масленникова, Журн. неорг. хим., 3, № 160 (1958). ⁴ Б. Уивер, Ф. Каппельман, А. Топи, Сборн. Редкоземельные металлы, ИЛ, 1957, стр. 254. ⁵ А. В. Николаев, А. А. Сорокина, А. С. Масленникова, Тез. докл. конфер. по чистым металлам при Московск. инст. цветн. металлов и золота им. М. И. Калинина, М., 1957. ⁶ Р. Виккери, Сборн. Редкоземельные металлы, ИЛ, 1957, стр. 99. ⁷ D. Scargill, K. Alcock, et al., J. Inorg. Nuclear Chem., 4, 304 (1957). ⁸ А. В. Николаев, А. А. Сорокина, А. С. Масленникова, Применение радиоактивных индикаторов при анализе редкоземельных элементов, Тр. Ком. по анал. хим., 9 (12), № 284 (1958).

Т. И. СОРКИНА, И. И. ЗАРЕЦКАЯ и И. В. ТОРГОВ

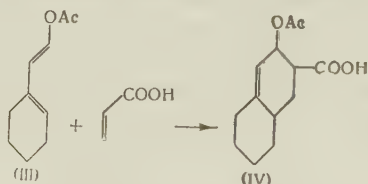
1- β -АЦЕТОКСИВИНИЛ-6-МЕТОКСИ-3,4-ДИГИДРОНАФТАЛИН —
НОВЫЙ БИЦИКЛИЧЕСКИЙ ДИЕН ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕРОИДНЫХ
СИСТЕМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 6 VII 1959)

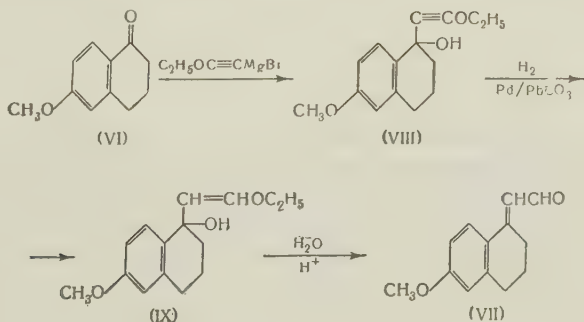
В ряде работ как нашей лаборатории ⁽¹⁾, так и других исследователей ⁽²⁾ было показано, что при конденсации 1,2-дизамещенных бутадиенов с несимметричными диенофилами получают исключительно или преимущественно так называемые рядовые изомеры типа (I), а не типа (II).



Таким образом путь диеновой конденсации в применении к синтезу стероидных систем приводит лишь к соединениям с функциональными заместителями в положении 15, а не 17, как у природных веществ. Для изменения структурной направленности диенового синтеза необходимо, очевидно, ввести в положение 4 диеновой системы какой-либо электроотрицательный заместитель. Действительно, Винтерниц ⁽³⁾ недавно показал, что 1- β -ацетоксивинил- Δ^1 -циклогексен (III) с акриловой кислотой дает бициклическую кислоту (IV), принадлежащую к соединениям типа (II)



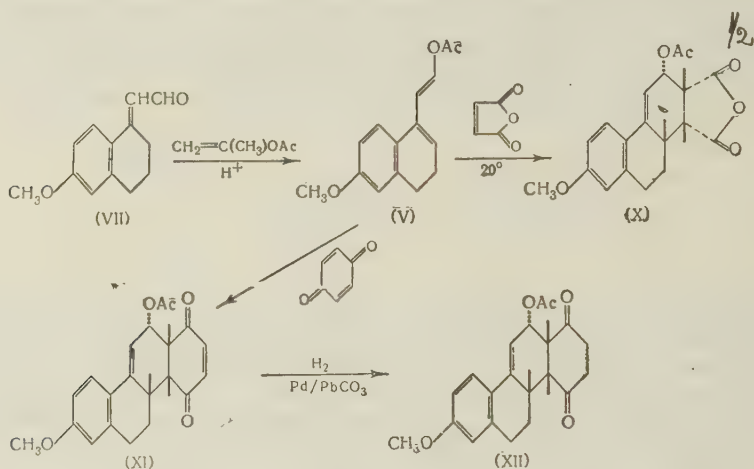
В настоящей работе нам удалось получить бициклический диен типа (III), именно 1- β -ацетоксивинил-6-метокси-3,4-дигидронафталин (V), и применить его для синтеза стероидных систем. Исходным продуктом служил доступный 6-метокситетралон (VI), который рядом реакций, описанных ранее для алифатических кетонов ⁽⁴⁾ был превращен в 6-метокси-1-тетралиденацетальдегид (VII):



Промежуточные ацетиленовый (VIII) и винилкарбинол (IX) не выделялись в чистом виде. Общий выход кристаллического альдегида (VII) достигает 60%.

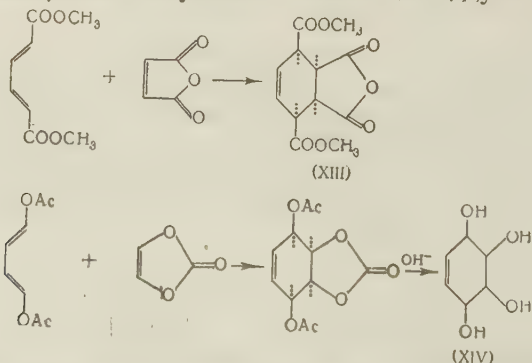
При нагревании альдегида (VII) с изопропенилацетатом образуется 1-β-ацетоксивинил-6-метокси-3,4-дигидронафталин (V), являющийся ацетатом енольной формы исходного альдегида. Этот диен оказался чрезвычайно неустойчивым, при перегонке в вакууме осмолялся, и поэтому вводился в реакцию без дальнейшей очистки. Следует заметить, что другие методы получения енолов, именно нагревание альдегида (VII) с уксусным ангидридом в присутствии пиридина (или ацетата натрия) и взаимодействие с кетеном не дали желаемых результатов.

Диен (V) реагирует с малеиновым ангидридом и хиноном уже при обычной температуре, давая аддукты (X) и (XI) с выходами 47 и 40%, соответственно. При гидрировании аддукта (XI) в присутствии катализатора Линдлара⁽⁵⁾ (палладий на углекислом свинце) получается дигидросоединение (XII).



Пространственная конфигурация аддуктов (X), (XI) и (XII) принята на основании принципов сохранения конфигурации диена и диенсфила, с одной стороны, и принципа кумуляции двойных связей, с другой, и отвечает многочисленным примерам.

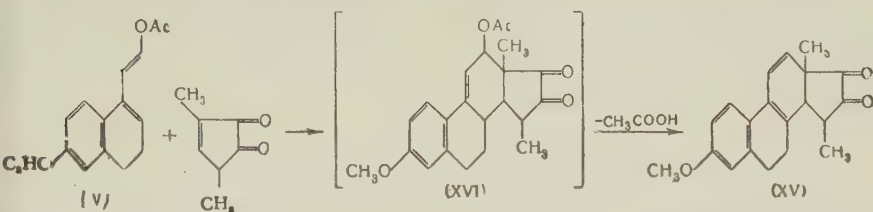
Так, Альдер показал⁽⁶⁾, что при конденсации эфира муконовой кислоты с малеиновым ангидридом получается только цис-аддукт (XIII).



Криги и Бехер⁽⁷⁾ конденсацией 1,4-диацетоксибутана-1,3 с винилкарбонатом синтезировали α-кондурит (XIV), цис-конфигурация которого была доказана раньше.

Нами также осуществлена конденсация диена (V) с 2,4-диметил-Δ²-циклопентендионом-1,5. Эта реакция уже требует нагревания (в бензоле), причем образующийся с выходом 35% аддукт (XV) не содержит ацетоксигруппы.

По-видимому, имеет место элиминирование элементов уксусной кислоты от промежуточно образующегося ацетоксидикетона (XVI)



строение дикетона (XV) будет предметом дальнейшего исследования, хотя результаты, полученные Винтерницем⁽³⁾ с диеном (III), говорят в пользу приведенной формулы.

Экспериментальная часть

Получение 6-метокси-1-тетралиденацетальдегида (VII). К раствору этилмагнийбромида, полученного из 1 г магния, 4,4 г бромистого этила и 30 мл абс. эфира, прилили при перемешивании 2,85 г свежеперегнанного этоксиацетилен⁽⁸⁾ в 6 мл абс. эфира. По окончании добавления этоксиацетилен реакционную массу нагревали при 5° до прекращения выделения этана (15 мин.), охладили до 0° и прибавили в токе азота раствор 5 г 6-метокситетралона в 25 мл абс. бензола. Смесь перемешивали полчаса при комнатной температуре, 15 мин. при 35° , охлаждали льдом и разлагали охлажденным раствором 1,6 г хлористого аммония в 100 мл воды. Органический слой отделили, водный трижды экстрагировали эфиром, и объединенные вытяжки сушили поташом. После отгонки растворителей в слабом вакууме получено 5,5 г 1-этоксипропилтетралида-1 (VIII), который без очистки подвергли гидрированию.

5,5 г упомянутого выше карбинола в 25 мл сухого этилацетата гидрировали в присутствии 1,2 г катализатора Линдлара⁽⁵⁾ и 0,5 мл хинолина. За 15 час. поглотилось 525 мл водорода (746 мм, 18°) против 505 мл по теории, и гидрирование практически остановилось. Катализатор отфильтровали, к фильтрату добавили 5 мл 3% H_2SO_4 , и смесь встряхивали 45 мин. Органический слой промыли 10 мл 5% раствора бикарбоната натрия и сушили сернокислым магнием. После отгонки эфира твердый остаток кристаллизовали из этилацетата и получили 3,4 г (60%, считая на 6-метокситетралон) 6-метокси-1-тетралиденацетальдегида (VII) в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. $89-90^\circ$, $\lambda_{\text{макс}}$ (в гептане) 239, 245 мμ ($\lg \epsilon$ 3,99; 3,91).

Найдено %: C 76,9; 76,8; H 6,9; 7,05
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: C 77,2; H 7,0.

2,4-Динитрсфенилгидразон, тонкие кристаллы вишневого цвета с т. пл. 14° , $\lambda_{\text{макс}}$ (в гептане) 398 мμ.

Найдено %: C 59,5; 59,7; H 4,5; 4,8
 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$. Вычислено %: C 59,7; H 4,7.

Получение 1-β-ацетоксивинил-3,4-дигидронафталина (V). Смесь 1 г альдегида (VII), 5 г изопропилацетата и кристаллик *n*-толуолсульфокислоты нагревали 10 мин. при 120° , причем отогналось около 1 мл смеси ацетона и изопропилацетата. Охлажденную смесь нейтрализовали взбалтыванием с 5 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, экстрагировали эфиром и сушили сернокислым натрием. После отгонки эфира и изопропилацетата при 30 мм получено 1,1 г неочищенного диена (V), который без дальнейшей очистки применялся для диеновой конденсации.

Конденсация диена (V) с малеиновым ангидридом. К раствору 1,1 г неочищенного диена (V) в 8 мл абс. бензола в токе

азота прибавили 1 г малеинового ангидрида, причем наблюдалось небольшое разогревание, и смесь оставили на ночь. После отгонки растворителя и кристаллизации остатка из толуола получено 0,71 г (47%, считая на VII) ангидрида 7-метокси-3 α -ацетокси- $\Delta^4, 5, 7, 13$ -гексагидрофенантрен-1 α , 2 α -дикарбоновой кислоты (X) в виде белых кристаллов с т. пл. 127—128°; $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 222; 271,5 мк.

Найдено %: С 66,85; 66,9; Н 5,25; 5,3
 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Вычислено %: С 66,7; Н 5,25.

Конденсация диена (V) с бензохиноном. К раствору 1,1 г неочищенного диена (V) в 8 мл бензола прибавили в токе азота 0,3 г свежевозогнанного хинона, причем наблюдалось небольшое разогревание. Через 30 мин. смесь закристаллизовалась. После кристаллизации из бензола получено 0,7 г (40%, считая на VII) ацетата 3-метокси- $\Delta^{1,3,5,9,16}$ -14 β -18-нор-Д-гомо-эстрапентаенол-12 α -диона-15,17 (XI) в виде светлых кристаллов (при хранении темнеют) с т. пл. 93°, $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 269; 277,5 мк ($\lg \epsilon$ 4,18; 4,18).

Найдено %: С 71,3; 71,3; Н 5,6; 5,65
 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено %: С 71,6; Н 5,7.

Гидрирование аддукта (XI). 150 мг аддукта (XI) в 10 мл этилацетата гидрировали в присутствии 100 мг катализатора Линдлара. За 1 час поглотилось 18 мл водорода против 15 мл по теории (733 мм, 17°). Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали и после кристаллизации из бензола получили 100 мг ацетата 3-метокси- $\Delta^{1,3,5,6}$ -14 β -18-нор-Д-гомо-эстрапентаенол-12 α -диона-15,17 (XII) с т. пл. 101—102°, $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 268,5 мк ($\lg \epsilon$ 4,25).

Найдено %: С 71,4; 70,85; Н 6,0; 5,9
 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено %: С 71,2; Н 6,2.

Смешанная проба дикетона (XII) с исходным аддуктом (XI) плавилась при 95°.

Конденсация диена (V) с 2,4-диметил- Δ^2 -циклопентендионом-1,5. Раствор 4,65 г неочищенного диена (V) и 1,9 г 2,4-диметил- Δ^2 -циклопентендиона-1,5 в 15 мл абс. бензола кипятили в токе азота 4 час. Растворитель отогнали, к остатку добавили 10 мл эфира и отфильтровали выпавшие мелкие кристаллы. Получено 1,9 г аддукта (XII) с т. пл. 181—182°. Из маточного раствора выделено еще 0,55 г вещества с такой же температурой плавления. Общий выход аддукта составляет 2,45 г (35%, считая на VII). Чистое соединение имеет т. пл. 183—184° (из спирта); $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 244, 299 мк ($\lg \epsilon$ 4,60; 4,11).

Найдено %: С 77,6; 77,6; Н 6,5; 6,6
 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено %: С 77,9; Н 6,5.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3 VII 1959

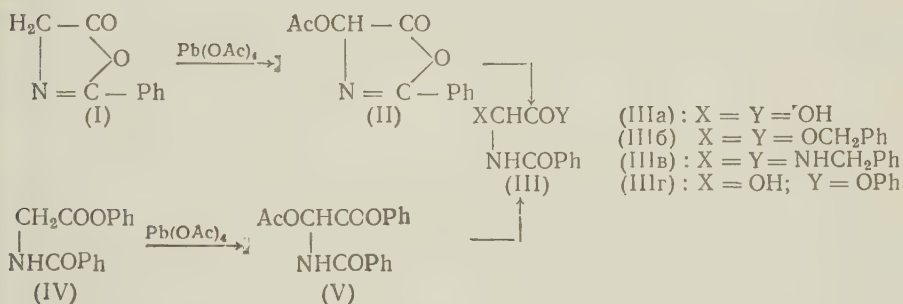
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОНХ, 1953, 901; И. Н. Назаров, Л. И. Шмонина, И. В. Торгов, там же, 1953, 1074. ² K. Alder, W. Fogt, Ann., 564, 120 (1949). ³ F. Winternitz, C. Balmessiere, Bul. Soc. chim. France, 1958, 669. ⁴ А. Е. Фаворский, М. Н. Щукина, ЖОХ, 1394 (1945); М. Н. Щукина, И. А. Рубцов, ЖОХ, 18, 1645 (1948); J. F. Ager, D. A. van Dorp, Rec. trav. chim., 67, 973 (1948). ⁵ H. Lindlar, Helv. chim. acta, 35, 446 (1952). ⁶ K. Alder, H. Vagt, Ann., 571, 153 (1951). ⁷ R. Criegee, P. Vescher, Chem. Ber., 90, 2516 (1957). ⁸ И. Н. Назаров, Ж. А. Крайная, В. П. Виноградов, ЖОХ, 28, 460 (1958).

Академик М. М. ШЕМЯКИН и В. К. АНТОНОВ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА α -ЗАМЕЩЕННЫХ α -АЦИЛАМИНОКИСЛОТ

Исследования, проведенные нами за последние годы ⁽¹⁾, позволили разработать общий метод введения заместителей в α -положение α -ациламинокислот. Было установлено, что оксазолон, получаемые из α -ациламинокислот, легко галоидируются с образованием 4-галоидоксазолонов, которые при действии воды, спиртов, меркаптанов или аминов превращаются в соответствующие α -замещенные α -ациламинокислоты. Значительная подвижность атома водорода в положении 4 оксазолонов позволила предположить, что введение заместителей в эти соединения может быть осуществлено не только через 4-галоидопроизводные. Так, представлялась вероятной возможность ацетоксилирования оксазолонов $Pb(OAc)_4$ с последующей заменой ацетоксигруппы на другие заместители и одновременным раскрытием оксазолонового кольца.



Действительно, оказался, что уже при кипячении в течение 5 мин. раствора 2-фенилксазолон-5 (I) в безводном C_6H_6 с эквимолекулярным количеством $Pb(OAc)_4$ образуется 4-ацетокси-2-фенилксазолон-5 (II), который (без выделения) может быть превращен при действии H_2O , $PhCH_2OH$ содержащего HCl или $PhCH_2NH_2$ (во всех случаях перемешивание 1—2 час. при 25°) в соответствующие производные α -замещенных гиппуровых кислот (IIIa), (IIIb) и (IIIc). Эти соединения, полученные с выходами 25—30%, были идентичны веществам, синтезированным ранее ⁽¹⁾ из 4-галоид-2-фенилксазолон-5.

Пользуясь найденным нами методом, удается ввести ацетоксигруппу не только в оксазолон (I), но и в метиленовую группу фенилового эфира гиппуровой кислоты (IV), что позволяет избегать стадии азлактонизации исходных α -ациламинокислот. При кипячении в течение 6 час. раствора (IV) в безводном толуоле с двукратным избытком $Pb(OAc)_4$ был выделен (после охлаждения пресфильтрованного раствора) кристаллический фениловый эфир α -ацетоксигиппуровой кислоты (V) с выходом 65%. Строение этого эфира было доказано его сравнением с образцом, полученным ацетилизацией кипячение 5 мин. с избытком Ac_2O ⁽²⁾ фенилового эфира α -оксигиппуровой кислоты (IIId) ⁽¹⁾. При кипячении ацетоксифира (V) в водном диоксане (30 мин.) происходит замещение ацетоксигруппы на оксигруппу и с выходом

80% образуется оксиэфир (IIIг). В описанных выше условиях превращения (II) в (IIIб) и (IIIв) эти два последние соединения получают также и из (V) с выходами соответственно 60 и 80%. Следует заметить, что легкость замещения ацетоксигруппы в соединениях (II) и (V) аналогична поведению активированных эфиров (³) и была ранее отмечена на примере 4-галоидметил-4-ацетоксиоксазолонов (⁴).

Попытки ввести ацетоксигруппу действием $Pb(OAc)_4$ на фениловые эфиры N-фталоил- и N-карбобензоксиглицина оказались безуспешными. Это, вероятно, связано с неспособностью такого рода соединений к таутомерии $-NH-C(:O)- \rightleftharpoons -N=C(OH)-$ и азлактонизации, повышающих реакционную способность α -метиленовой группы.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
28 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. M. Chemiakine, E. S. Tchaman et al., Bull. Soc. Chim. France, 1959, 530. ² F. Weiss, Zs. physiol. Chem., 20, 407 (1895). ³ R. Schwyzer, B. Iselin, M. Feurer, Helv. Chim. Acta, 38, 69 (1955). ⁴ О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 271.

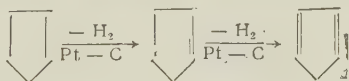
Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и Т. И. НАРЫШКИНА

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛАНОВ НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Как известно, при изучении превращений пяти- и шестичленных цикланов на катализаторах, содержащих металлы VIII группы периодической системы, в частности на платине, было установлено их резкое различие в отношении к реакции дегидрирования. В то время как шестичленные цикланы легко дегидрируются при 300° и обыкновенном давлении в присутствии платинового или палладиевого катализаторов в соответствующие ароматические углеводороды, циклопентан и его гомологи, как показал Зелинский⁽¹⁾, в этих условиях не обнаруживают способности к реакции дегидрирования. Позднее было найдено, что в противоположность шестичленным цикланам пентаметиленовые углеводороды при температурах, несколько превышающих 300°, на платине в атмосфере водорода легко размыкают цикл образованием углеводородов алифатического ряда⁽²⁾. Однако мы полагаем, что этими исследованиями еще не исключалась возможность осуществления реакции дегидрогенизации пентаметиленового цикла в других условиях.

Результаты настоящей работы показывают, что при более высокой температуре и пониженном давлении эти углеводороды подвергаются дегидрогенизации. Так, при температурах порядка 550—600° и давлении, уменьшенном до 20 мм рт. ст., на Pt-угле идет дегидрирование пятичленных цикланов с образованием соответствующих цикленов и циклопентадиенов; при этом глубина превращения в последние достигает 9—17%. Поскольку пятичленная структура цикланов не соответствует секстетной модели активных центров платинового катализатора, можно предполагать, что дегидрирование этих углеводородов на платине, так же как и на окисных катализаторах, протекает по реберному механизму. Некоторым подтверждением такого предположения служит установленный нами факт дегидрирования *n*-пентана в присутствии 5%-го Pt-угля при 600° под уменьшенным давлением. В этих условиях *n*-пентан превращается в пентены с выходом последних до 20%.

Предположение о реберном механизме реакции дегидрогенизации циклопентана согласуется также с тем фактом, что в продуктах реакции его был найден, помимо циклопентадиена, циклопентен. По всей вероятности, дегидрирование пентаметиленовых углеводородов протекает по ступеням, именно: сначала имеет место дегидрирование до соответствующих цикленов, а последние отщепляют водород с образованием циклопентадиенов:



Таким образом, нами впервые показано, что платинированный уголь в определенных условиях обладает способностью проводить реакцию дегидрогенизации циклопентана и его гомологов в соответствующие циклопентены и циклопентадиены.

Экспериментальная часть

Циклопентан (т. кип. 49,5° (758); n_D^{20} 1,4070; d_4^{20} 0,7459), метилциклопентан (т. кип. 72° (758); n_D^{20} 1,4100; d_4^{20} 0,7490) и этилциклопентан (т. кип. 103° (750); n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 0,7670) вводились в контакт с 5%-м Pt-углем в кварцевой трубке при 500—600° и давлении 20 мм. Углеводороды подавались в реакционную зону порциями по 25 мл со скоростью 0,2 час⁻¹. По окончании каждого опыта в катализате определялось содержание циклопентадиеновых углеводородов по методике Афанасьева (3); затем катализаты подвергались четкому фракционированию, а отдельные фракции — оптическому исследованию*. Состав газообразных продуктов определялся хроматографическим методом (4). Результаты типичных опытов по дегидрированию пятичленных цикланов приведены в табл. 1. Как видно из результатов опытов, приведенных в табл. 1, под влиянием платинированного

Таблица 1

Дегидрогенизация пятичленных цикланов в присутствии 5%-го Pt-угля при давлении 20 мм рт. ст.

Исходный углеводород	Т-ра опыта, °С	Выход катализата, %	n_D^{20} катализата	Выход циклопентадиеновых углеводородов	
				% на катализат	% на пропущенный углеводород
Циклопентан	500	91,5	1,4100	7	6
	550	85,7	1,4155	10	8
	600	80,6	1,4170	11	9
Циклопентан в отсутствие катализатора	600	89,9	1,4070	0	0
Метилциклопентан	550	87,6	1,4250	17	15
	600	80,0	1,4290	20	16
Этилциклопентан	550	86,9	1,4330	16	14
	600	81,4	1,4355	19	17
n-Пентан	550	77,2	1,3640	—	—
	600	71,0	1,3670	—	—

угля идет дегидрирование циклопентана и его ближайших гомологов с образованием циклопентадиеновых углеводородов, причем глубина превращения в последние возрастает с повышением температуры.

Как показали результаты оптического исследования катализата циклопентана, в его состав, помимо циклопентадиена, входит также циклопентен. Детальным исследованием катализаторов, полученных при дегидрировании гомологов циклопентана, было найдено, что кроме соответствующих циклопентадиенов и циклопентенов они содержат небольшое количество продуктов их деметилирования, а также ароматические углеводороды в количестве от 5 до 10%. В газообразных продуктах частичного распада пентаметиленовых углеводородов, помимо различных углеводородов состава C_2 — C_4 , были обнаружены метан и водород.

Определение состава катализата n-пентана из опыта, проведенного при 600°, оптическим методом показало, что в него входят, кроме неизмененного n-пентана (80%), пентен-1 (10%) и 2-метилбутен-1 (10%). Йодные числа катализаторов n-пентана, полученных при 550 и 600°, составляли 48,4 и 72,5, что соответствует содержанию 13 и 20% непредельных.

* Спектральный анализ был выполнен Ю. П. Егоровым и Г. К. Гайворонской, за что авторы выражают им большую благодарность.

Следует отметить, что активность Pt-угля в реакции дегидрогенизации пятичленных цикланов постепенно снижалась от опыта к опыту, как показано на рис. 1.

Так, содержание циклопентадиеновых углеводородов в катализате метилциклопентана (рис. 1, 1) после первого часа работы катализатора составляло 20%, после второго 15%, после третьего и четвертого всего лишь 6 и 5%, соответственно. Одновременно после проведения каждого опыта нами определялась активность Pt-угля в реакции дегидрогенизации циклогексана; за четыре часа работы она упала с 98 до 16% (рис. 1, 2). Способность платинированного угля проводить реакцию дегидрогенизации пятичленных цикланов подтверждается также результатами опыта, проведенного при 600° и 20 мм давления в отсутствие катализатора. В этом случае циклопентан заметных изменений не претерпевал, если не считать частичного крекинга этого углеводорода.

Образование ароматических углеводородов при дегидрировании циклопентанов возможно в результате: 1) изомеризации алкилциклопентанов в циклогексаны с последующим их дегидрированием в ароматические углеводороды и 2) реакции конденсации низших олефинов в циклические системы. То обстоятельство, что ароматические углеводороды образуются только при дегидрировании алкилциклопентанов и практически отсутствуют в продуктах дегидрирования циклопентана, может указывать на первый путь, как на наиболее вероятный для образования ароматических углеводородов.

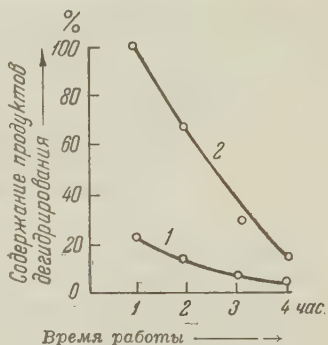


Рис. 1

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 43, 1220 (1911); Бер., 45, 3678 (1912); Вестн. АН СССР, № 10—11, 61 (1945). ² Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, 4, 168 (1934); Бер., 68, 1869 (1934). ³ Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб., № 12, 1493 (1948). ⁴ А. М. Туркельтауб, Н. В. Поршнева, Н. В. Канчеева, Зав. лаб., № 6, 735 (1956).

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

РАСТВОРИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В СВЕТЕ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

(Представлено академиком А. А. Гринбергом 1 VII 1959)

Если ион металла с незавершенной электронной оболочкой попадает в поле анионов или полярных молекул, то происходит расщепление основного энергетического уровня на подуровни, число которых может быть вычислено с помощью теории групп ⁽¹⁾ (внутримолекулярный эффект Штарка). Заполнение электронами подуровней, находящихся ниже чем основной уровень в газособразном ионе, приводит к дополнительному выигрышу энергии, появлению так называемой энергии экстрастабильзации. Величина энергии экстрастабильзации может быть рассчитана по формуле ^(2, 3)

$$E = \rho V, \quad (1)$$

где V — разность между двумя энергетическими уровнями, ρ — множитель, зависящий от электронной структуры иона металла и пространственного расположения вокруг него анионов или молекул, создающих поле.

Процесс растворения соли в воде выражается уравнением:



При этом, как видно, поле, создаваемое анионами X в кристалле, сменяется на поле, создаваемое молекулами H_2O , входящими в состав акваиона. При такой замене эффект кристаллического поля представляет собой разность энергий экстрастабильзации*:

$$\Delta E = \Delta \rho V_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_X \Delta V; \quad (3)$$

индексы X относятся к анионам соли, а H_2O к молекулам воды. Преобразование уравнения (3) приводит к выражению:

$$\Delta E = \Delta \rho V_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_X \Delta V, \quad (4)$$

где

$$\Delta \rho = \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_X, \quad \Delta V = V_{\text{H}_2\text{O}} - V_X.$$

Если учесть, что акваионы имеют состав $M(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$ и октаэдрическое строение ⁽⁴⁾, а в кристаллах солей MX_n имеют место различные отклонения от кубической симметрии, то представляется возможность хотя бы в первом приближении наметить общий ход изменения величины ΔE . В табл. 1 показаны результаты таких вычислений для различных соотношений $V_{\text{H}_2\text{O}}$ и V_X . Значения множителей ρ_X взяты для тетрагонального поля ⁽²⁾, они должны быть примерно такими же и для поля с гексагональной симметрией.

Приведенные в табл. 1 значения показывают, что теплоты растворения солей в рассматриваемом ряду с изменением порядкового номера

* Положительные значения ΔE соответствуют экзoeffекту при процессе (2) и наоборот.

изменяются нелинейно. В качестве примера рассмотрим теплоты растворения солей в ряду MX_m , FeX_m , CoX_m , NiX_m , CuX_m , ZnX_m . Если соответствующие величины для солей марганца и цинка соединить прямой линией (по оси абсцисс откладывается порядковый номер), то для солей меди всегда должны наблюдаться отклонения в сторону эндотермичности (отрицательные значения ΔE). Знак и величина отклонения для остальных солей зависят от силы поля (V_x): при слабых полях здесь должны наблюдаться отклонения в сторону экзотермичности, при сильных полях в сторону эндотермичности.

В табл. 2 приводятся взятые из справочника ⁽⁵⁾ значения теплот растворения галогенидов, гидроксидов, сульфатов и сульфидов рассматриваемых металлов и отклонения этих величин от найденных путем линейной интерполяции. Для удобства сравнения знак отклонения изменен

Таблица 1
Значения ΔE , вычисленные по уравнению (4)

Ионы	I $V_{\text{H}_2\text{O}}=V_x$	II $V_x/V_{\text{H}_2\text{O}}=1,5$	III $V_x/V_{\text{H}_2\text{O}}=2$	IV $V_x/V_{\text{H}_2\text{O}}=2,5$
Mn^{2+}	0	0	0	0
Fe^{2+}	1	0,5	0	-0,5
Co^{2+}	2	1,0	0	-1,0
Ni^{2+}	3	1,5	0	-1,5
Cu^{2+}	-1	-3,0	-5,0	-7,0
Zn^{2+}	0	0	0	0

Таблица 2
Теплота растворения некоторых соединений ΔH и ΔE в ккал/моль

Тип соединения	ΔH_2						ΔE			
	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
MCl_2	-16,7	-19,4	-18,3	-19,6	-12,2	-17,1	2,6	1,5	2,7	-4,8
MBr_2	-19,4	-19,1	-18,4	-18,9	-8,8	-16,0	0,4	0,4	1,5	-7,9
MJ_2	-19,7	-19,0	-21,5	-21,5	-6,2	-13,2	0,6	1,3	5,7	-8,3
$\text{M}(\text{OH})_2$	3,6	4,9	5,2	4,6	12,7	7,2	-0,6	-0,2	1,1	-6,2
MSO_4	-15,0	-15,5	—	-15,1	17,5	19,4	-0,4	—	-2,6	-1,1
MS	5,3	11,7	15,3	15,4	37,0	24,1	-3,3	-3,7	-0,7	-19,1

на обратный. Ход изменения теплот растворения в случае галогенидов напоминает первый тип изменения ΔE ($V_{\text{H}_2\text{O}} \leq V_x$), в случае гидроксидов и сульфатов — второй или третий тип изменения ΔE ($V_x > V_{\text{H}_2\text{O}}$), а в случае сульфидов — четвертый ($V_x \geq V_{\text{H}_2\text{O}}$).

Растворимость соли характеризуется величиной произведения растворимости (п. р.). Логарифм п. р. пропорционален (при постоянной темпе-

Таблица 3
Растворимость некоторых соединений (\lg п. р.) и отклонения ее от линейной зависимости $\Delta E'$ ^(6,7)

Тип соединения	— \lg п. р.						$\Delta E'$			
	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
$\text{M}(\text{OH})_2$	14,15	15,02	15,7	14,87	19,88	16,7	-0,3	-0,5	0,8	-3,7
MOx_2^* ⁽⁶⁾	17,80	—	21,60	22,75	28,30	25,49	—	-0,6	-0,2	-4,3
MS ⁽⁷⁾	14,96	19,4	22,5	23,8	37,5	26,1	-2,2	-3,1	-2,2	-13,7

* Ox — оксихинолят.

ратуре) изменению свободной энергии, взятому с обратным знаком

$$\Delta Z = -2,3 RT \lg \text{ п. р.} \quad (5)$$

Если учесть, что изменение энтропии при реакции (2) для рассматриваемого ряда солей примерно постоянно, то станет понятным наличие симбатности в изменении $\lg \text{ п. р.}$ и $-\Delta H$.

В табл. 3 приводятся логарифмы произведений растворимости для гидроксидов, оксихинолятов и сульфидов рассматриваемого ряда металлов и отклонения их от линейного хода. Полученные данные хорошо согласуются с данными, приведенными в табл. 1 и 2.

Таким образом совокупность имеющихся опытных данных подтверждает выведенную теоретическим путем правильность: растворимость соединений переходных металлов (в частном случае, соединений марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка) с изменением порядкового номера изменяется нелинейно, растворимость солей меди (и вообще ионов типа d^4 и d^9) всегда отклоняется в сторону уменьшения, а отклонения логарифмов п.р. от линейной зависимости для остальных солей могут быть положительными (в случае слабых полей в кристалле) и отрицательными (сильные поля в кристалле).

Поступило
1 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. B e t h e, Ann. phys., **3**, 133 (1929). ² К. Б. Я ц и м и р с к и й, Изв. Высш. уч. зав. МВО СССР, Хим. и хим. технол., № 3, 170 (1958). ³ С. К. I g g e n s e n, Acta chem. Scand., **9**, 116 (1955). ⁴ К. Б. Я ц и м и р с к и й, Журн. неорг. химии, **3**, № 10, 2244 (1958). ⁵ F. D. R o s s i n i, D. D. W a g m a n et al., Selected Values of Chemical Thermodyn. Properties, Washington, 1952. ⁶ M. B o r r e l, R. P a r i s, Anal. chim. Acta, **6**, 389 (1952). ⁷ А. Ф. К а п у с т и н с к и й, ДАН, **28**, 140 (1940).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ю. БАБКИН и А. В. КИСЕЛЕВ

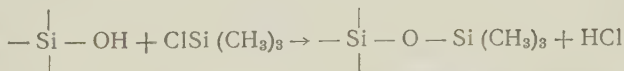
ЭНЕРГИЯ АДсорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 24 VI 1959)

Химическое модифицирование поверхности кремнезема путем химического присоединения триметилсилильных групп ⁽¹⁾ в количестве, соответствующем покрытию около 93% поверхности, приводит к резкому уменьшению адсорбции паров различных веществ, в особенности паров углеводородов ⁽²⁾.

На рис. 1 приведены абсолютные изотермы адсорбции *n*-гексана и бензола на кремнеземе (аэросиле) с гидратированной поверхностью и с поверхностью, приблизительно на 93% покрытой химически связанными триметилсилильными группами. Из рис. 1 видно, что такое модифицирование, несмотря на образование на поверхности «органогидрофильной» пленки метильных групп, чрезвычайно сильно уменьшает адсорбцию этих углеводородов, причем особенно малой становится адсорбция пара бензола. Представляло интерес объяснить этот эффект на основании теории адсорбционных сил, вычислив энергию адсорбции этих углеводородов на модифицированной поверхности кремнезема.

Расчет энергии адсорбции ⁽³⁾ на поверхности аморфного кремнезема затруднен отсутствием точных сведений о расположении силовых центров в его объеме и на поверхности. Поэтому большое значение имеет выбор определенной модели адсорбента с периодически правильно повторяющимся расположением силовых центров как в поверхностном модифицирующем слое, так и в объеме кремнезема. При химическом модифицировании поверхности кремнезема по реакции



атомы кремния триметилхлорсилана достраивают решетку кремнезема и вместе с метильными группами образуют структурный слой (рис. 2а) толщиной в 3,5 Å (принимая вандерваальсовы размеры триметилсилильных групп). Поскольку степень покрытия поверхности группами Si(CH₃)₃ в ⁽²⁾ была почти полной (она отклонялась от плотнейшей упаковки метильных групп приблизительно лишь на 7%) и поскольку влияние на адсорбированные молекулы ниже лежащего кремнеземного остова, вследствие довольно

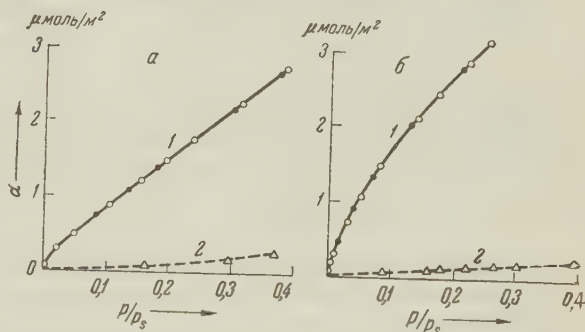


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров *n*-гексана (а) и бензола (б) на кремнеземе с гидратированной (1) и триметилсилированной (2) поверхностью

большой вандерваальсовой толщины пленки метильных групп, ослаблено, можно было принять упрощенную модель строения модифицированного кремнезема.

В качестве модели слоя метильных групп мы приняли их плотнейшую упаковку в плоскости (рис. 2б); в качестве модели кремнеземного остова — решетку тридимита (рис. 2в), обращенную к слою метильных групп гранью (100). В этом случае пространственное расположение кремнекислородных тетраэдров особенно удобно для рас-

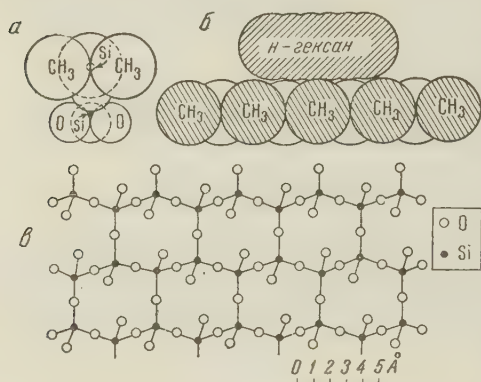


Рис. 2. Возможное сочетание триметилсильной группы с кремнекислородным тетраэдром (а), модель плотноупакованного слоя метильных групп (сверху — адсорбированная молекула *n*-гексана) (б); структура тридимита (в)

чета, так как основные силовые центры — атомы кислорода — расположены в параллельных плоскостях. Структура тридимита была выбрана также и потому, что его плотность (2,3 г/см³) близка к плотности силикагеля (около 2,2 г/см³). Такая модель имеет, однако, и некоторый недостаток, так как грань (100) тридимита не может обеспечить плотнейшего покрытия триметилсильными группами по реакции с $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$. В действительности, близкое к столь плотному покрытие требует и более плотного покрытия гидроксильными группами поверхности исходного кремнезема, вступающего в эту реакцию (2). Выше было отмечено, однако, что поскольку вклад кремнеземно-

го остова в энергию адсорбции на модифицированной поверхности невелик, принятая модель является оправданной.

Нами вычислялась только дисперсионная компонента адсорбционного потенциала, так как возможный индукционный эффект, вызываемый, в основном, частью незамещенных (экранированных группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) гидроксильных, в данном случае, весьма мал вследствие неоднородности электрического поля и его быстрого уменьшения с расстоянием (4). Взаимодействие молекулы адсорбата с силовыми центрами выбранной модели адсорбента складывается из взаимодействий: 1) со слоем метильных групп и 2) с решеткой тридимита. В качестве центров дисперсионного взаимодействия рассматривались со стороны адсорбата группы CH_3 , атомы O и Si, а со стороны адсорбата группы CH_3 , CH_2 и CH — ароматическая.

Взаимодействие с модифицирующим слоем групп CH_3 вычислялось отдельно по формуле (3)

$$\Phi \approx -C \Sigma r_{ij}^{-6} + B \Sigma r_{ij}^{-12}, \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние от i -го звена молекулы адсорбата до j -й метильной группы модифицирующего слоя, C — константа дисперсионного притяжения, а B — константа отталкивания. В этой формуле учитывается только первый диполь-дипольный член энергии дисперсионного притяжения, так как вклады последующих членов на основании полных расчетов (3, 5) можно было учесть в виде небольшой поправки. Суммирование производилось по 64 ближайшим группам CH_3 . Константа C вычислялась по формуле Кирквуда — Мюллера (3)

$$C = -6mc^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 / \chi_1 + \alpha_2 / \chi_2}, \quad (2)$$

где m — масса электрона; c — скорость света; α_1 , χ_1 и α_2 , χ_2 — поляризуемости и магнитные восприимчивости центров адсорбента и адсорбата.

Использованные в расчете величины α и χ и соответствующие значения констант дисперсионного притяжения C приведены в табл. 1. Константа B находилась из условия минимума энергии взаимодействия при равновесном расстоянии z_0 адсорбированной молекулы от модифицирующего слоя

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z_0} = 0. \quad (3)$$

Равновесное расстояние z_0 определялось как сумма вандерваальсового радиуса метильной группы (2,0 Å) и вандерваальсовой полутолщины молекулы адсорбата (^{3, 5, 8}). При учете дополнительного взаимодействия с решеткой тримита принимался во внимание только потенциал притяжения, так как на столь больших расстояниях энергией отталкивания можно было пренебречь. Поэтому был вычислен потенциал притяжения молекул адсорбата к решетке тримита на расстоянии 5,5 Å, равно сумме полутолщины молекулы *n*-гексана и расстояния от поверхности модифицирующего слоя до плоскости центров первого слоя (1000) атомов кислорода тримита по формуле:

$$\Phi \approx -C_O (\Sigma r_{ij}^{-6} + J_j) - C_{Si} (\Sigma r_{ik}^{-6} + J_k), \quad (4)$$

где Φ — потенциал притяжения, C_O и C_{Si} — константы дисперсионного притяжения для взаимодействия с атомами кислорода и кремния, J_j и J_k соответствующие интегралы (⁸), учитывающие взаимодействие с теми центрами решетки, по которым не производилось суммирование, r_{ij} и r_{ik} — расстояния от *i*-го звена молекулы адсорбата до центров решетки соответствующего рода (*j* и *k*). Суммирование проводилось здесь по 220 ближайшим центрам решетки тримита*. Потенциальные кривые взаимодействия молекул *n*-гексана и бензола со слоем метильных групп приведены на рис. 3. Значения Φ , соответствующие минимуму

потенциальных кривых, были увеличены на 10% при учете в виде поправки энергии дисперсионного взаимодействия диполь — квадруполь и квадруполь — квадруполь на основании полных расчетов (^{3, 5, 6}). Результаты расчета приведены в табл. 2.

Поскольку модифицирующий слой метильных групп существенно ослабляет электрическое поле адсорбента, то для столь сильно модифицированных образцов не следует ожидать существенного различия в адсорбции *n*-гексана и бензола, так как адсорбция происходит в основном за счет дисперсионных сил. В соответствии с этим, как и при адсорбции на графите (³) и окиси магния (⁵), адсорбция (см. рис. 1) и энергия адсорбции *n*-гексана на модифицированном кремнеземе оказалась больше энергии адсорбции бензола, в отличие от адсорбции на гидратированной поверхности (⁴).

* Для целей данного расчета столь детальный учет взаимодействия с решеткой тримита не требовался; мы воспользовались результатами расчета, сделанного для оценки энергии адсорбции на кремнеземе (⁹).

Таблица 1

Значения поляризуемости, магнитной восприимчивости и константы дисперсионного притяжения

	$\alpha \cdot 10^{24}$, см ³	$-\chi \cdot 10^{30}$, см ³	$C \cdot 10^{48}$, (ккал/моль) см ⁶		
			CH ₃	O	Si
O	1,69 (⁵)	10 (⁵)			
Si	0,04 (⁶)	1,66 (⁷)			
CH ₃	2,26 (⁵)	23,6 (⁵)	1,86	1,02	0,05
CH ₂	1,82 (⁵)	18,9 (⁵)	1,50	0,82	0,04
CH аром.	1,72 (⁵)	15,3 (⁵)	1,31	0,73	0,03

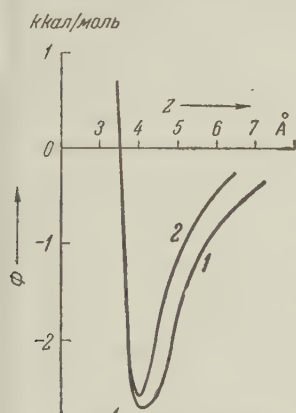


Рис. 3. Потенциальные кривые адсорбции *n*-гексана (1) и бензола (2) на поверхности слоя метильных групп (см. модель рис. 2)

Полученные величины энергии адсорбции *n*-гексана и бензола невелики и составляют лишь около 50 % от соответствующих величин теплот конденсации *L*, что приводит к отрицательным значениям чистых теплот адсорбции —*Ф* —*L*: —3,3 ккал/моль для *n*-гексана и —4,1 ккал/моль для бензола. Это и приводит к найденным на опыте (рис. 1) малым величинам адсорбции этих углеводородов и к вогнутой форме изотерм адсорбции на поверхности аэросила, модифицированной на 93 % ⁽²⁾.

Таблица 2

Результаты расчета энергии адсорбции —*Ф* изолированных молекул *n*-гексана и бензола на поверхности модели химически модифицированного кремнезема

Виды взаимодействий	Энергия адсорбции в ккал/моль	
	<i>n</i> -гексан	бензол
С модифицирующим слоем метильных групп	2,7	2,6
С решеткой тридимита	1,2	1,0
Поправка на взаимодействие квадруполь — диполь и квадруполь — квадруполь	0,4	0,4
Всего	4,3	4,0

Эти результаты относятся, конечно, лишь к выбранной нами модели. В действительности, как было отмечено выше, расположение метильных групп не является столь равномерно плотным и они не располагаются целиком в одной плоскости; однако это не может существенно изменить основной результат — резкое уменьшение энергии адсорбции углеводородов при таком модифицировании поверхности кремнезема.

Таким образом, основной причиной резкого уменьшения адсорбции углеводородов (так же как и других паров) при практически полном модифицировании поверхности кремнезема реакцией с триметилхлорсианом (как и при реакциях алкоксилрования⁽¹⁰⁾) является резкое ослабление потенциала дисперсионных сил притяжения, вызванное отодвиганием от скелета

кремнезема наружного модифицирующего слоя метильных групп. Для молекул с резко неоднородным распределением плотности электронного облака (в нашем случае для бензола) к этому эффекту добавляется устранение энергии электростатического взаимодействия с гидроксильными группами, что ведет к особенно сильному уменьшению адсорбции: при относительном давлении паров 0,1 адсорбция *n*-гексана падает в 15 раз, а адсорбция бензола в 65 раз ⁽²⁾. Сопоставление с теплотами адсорбции мы надеемся сделать в следующем сообщении.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, Н. В. Ковалева и др., ДАН, 124, 617 (1959).
- ² И. Ю. Бабкин, В. С. Васильева и др., ДАН, 129, № 1 (1959). ³ Н. Н. Авгуль, А. А. Исирияни др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1314. ⁴ А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, ДАН, 120, 834 (1958). ⁵ А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, ЖФХ, 32, 2824 (1958). ⁶ Н. Landolt — R. Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 6. Auflage, I, T. 1, 401, 1950. ⁷ П. Селвуд, Магнетохимия, ИЛ, 1958, стр. 89. ⁸ Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1196. ⁹ И. Ю. Бабкин, Дипломная работа, М., 1959. ¹⁰ О. М. Джигит, А. В. Киселев и др., ДАН, 70, 441 (1950).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. БЛОХ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
(РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ)**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 V 1959)

Важнейшие технологические проблемы резинового производства изучаются в настоящее время с помощью новейших физико-химических методов. Использование радиоактивных изотопов позволило вскрыть новые стороны сложного процесса вулканизации каучука и механизма действия органических ускорителей (¹). Применение ионизационного облучения позволяет осуществить так называемую радиационную вулканизацию (², ³).

Новые, широкие перспективы открываются при использовании электронного парамагнитного резонанса (радиоспектроскопия) для изучения химических реакций, протекающих при вулканизации каучука. Известно, что молекулы, участвующие в химических реакциях, в большинстве случаев проходят через состояние химически активных свободных радикалов, в которых имеются электроны с неспаренными спинами, т. е. магнитные моменты. Наблюдение за появлением и исчезновением свободных радикалов в химических процессах может быть осуществлено путем исследования парамагнитного резонансного поглощения этих радикалов. Измерение магнитной восприимчивости любого соединения позволяет определить степень диссоциации на свободные радикалы.

Следовательно, представляется чрезвычайно важным использовать электронный парамагнитный резонанс для решения вопроса о характере реакций, протекающих при вулканизации каучука. Если действительно процесс вулканизации является радикальной реакцией, то должны быть обнаружены электронно-парамагнитные спектры.

Все наши исследования (⁵, ⁶) проводились на радиоспектрометре (составленном в лаборатории С. Е. Бреслера), обладавшем высокой чувствительностью ($2 \cdot 10^{-12}$ моля

Таблица 1

Состав смеси	№№ образцов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Натуральный каучук	100	100	100	100	—	—	—	—
Полиизобутилен	—	—	—	—	100	100	100	100
Тетраметилтиурамдисульфид (тиурам)	3,0	3,0	3,0	—	3,0	3,0	3,0	—
Окись цинка	—	5,0	5,0	—	—	5,0	5,0	—
Стеариновая кислота	—	—	2,0	—	—	—	2,0	—
Сера	—	—	—	3,0	—	—	—	3,0

которых натуральный каучук был заменен полиизобутиленом. Таким образом рассматривались две системы, отличающиеся друг от друга наличием в структуре полимера двойных связей. Были изучены электронно-парамагнитные спектры смесей, состав которых приведен в табл. 1.

Приготовленные каучуковые смеси помещались в ампулы из высококачественного кварца, не содержащего каких-либо парамагнитных примесей;

после частичной эвакуации воздуха из ампулы последние запаивались. В дальнейшем ампулы помещались в резонатор, который нагревался по заданному режиму от 20 до 220°. Параллельно этим опытам мы наблюдали парамагнитные спектры каучука, подвергнутого 30-минутной пластикации на вальцах, без каких-либо добавок. Было установлено, что исходный каучук (светлый креп), не подвергнутый пластикации, не обнаруживал парамагнитных спектров. Каучук, подвергнутый пластикации, характеризовался наличием одной спектральной линии, что указывает, по-видимому, на образование перекисных радикалов за счет окислительных процессов в каучуке (рис. 1). В дальнейшем эта спектральная линия наблюдалась в

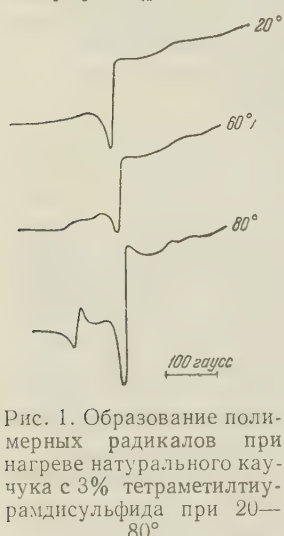


Рис. 1. Образование полимерных радикалов при нагреве натурального каучука с 3% тетраметилтиурамдисульфида при 20—80°

смеси каучука с тиурамом и другими ингредиентами до их нагрева, т. е. до вулканизации. Вулканизация каучука тетраметилтиурамдисульфидом по мере повышения температуры приводила почти к мгновенному (меньше чем через минуту) нарастающему усложнению парамагнитных спектров. При 60° наблюдается деформация спектральной линии, при 80° возникают две, при 120° — три, при 140—160° — четыре спектральных парамагнитных линии^(5, 6). При дальнейшем нагреве при повышенной температуре (180—200—220°) в течение первых 10—20 мин. при 200° наблюдается нарастание интенсивности парамагнитных спектров с последующим их угасанием. Через 20 мин. при 200°, а при 220° через 5—7 мин. от начала нагрева происходит обратимое изменение парамагнитных спектров: постепенно из 4 линий остается 3 линии (простой триплет — как промежуточная стадия), которые в дальнейшем, после охлаждения постепенно исчезают и остается первоначальный одиночный пик (рис. 2 и

3). В наших опытах было установлено, что присутствующая в смеси окись цинка и стеариновая кислота не оказывали существенного влияния на характер парамагнитных спектров. Повторный нагрев смесей (вулканизаторов) приводил к образованию парамагнитных спектров почти той же интенсивности. Таким образом, наблюдавшийся электронный парамагнитный резонанс в случае нагрева натурального каучука (светлый креп) в присутствии тетраметилтиурамдисульфида, окиси цинка и стеариновой кислоты является убедительным доказательством радикального характера реакций вулканизации в присутствии тетраметилтиурамдисульфида. С другой стороны, опыты нагрева смесей аналогичного состава, но с заменой натурального каучука на полиизобутилен, показали, что при всех исследованных температурах никаких парамагнитных спектров не было обнаружено. На этом примере хорошо иллюстрируется роль двойных связей полимера: отсутствие их в полиизобутилене не приводило к вулканизации, отсутствовали и спектры парамагнитного резонанса.

Вулканизация натурального каучука серой (без тетраметилтиурамдисульфида) также не приводила к появлению спектров парамагнитного резонанса. Полученные парамагнитные спектры позволяют сделать вывод, что при вулканизации натурального каучука с помощью тетраметилтиурамдисульфида происходит образование полимерных радикалов, так как любые низкомолекулярные радикалы — продукты диссоциации тетраметилтиурамдисульфида легко рекомбинировались бы при температурах вулканизации 140—200°, когда коэффициент диффузии весьма велик. При исследованных температурах время жизни полимерных радикалов, очевидно, достаточно велико. Повторный прогрев приводит к образованию новой цепи полимерных радикалов, которые по мере нагрева, рекомбинируясь, расходуются на образование трехмерных структур. Ориентировочный расчет показывает, что в наших опытах вулканизации каучука концентрация поли-

мерных радикалов составляла $4 \cdot 10^{-7}$ моль/г. Обнаруженные спектры, несомненно, достаточно сложны, отдельные их части появляются и исчезают не одновременно. Дальнейшие исследования на модельных системах и с применением изотопного замещения отдельных элементов структуры тетраметилтиурамдисульфида и полимера могут привести к расшифровке таких спектров. На основании имеющихся экспериментальных данных различных исследователей (⁷, ⁸, ⁹) процесс диссоциации тетраметилтиурамдисульфида на радикалы, образование полимерных радикалов и их рекомбинацию с образованием трехмерных структур (вулканизатов) можно представить схемой:

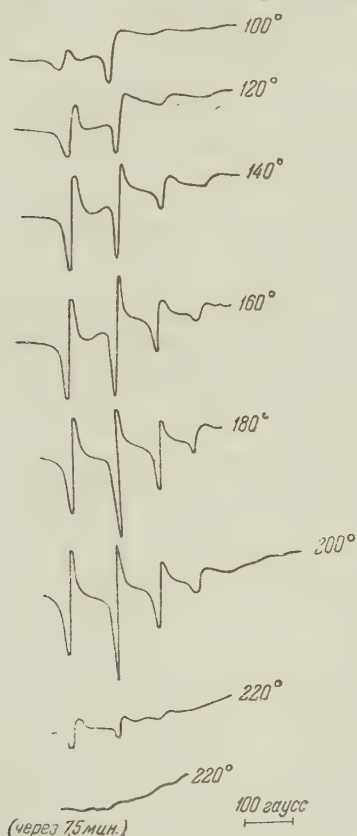


Рис. 2

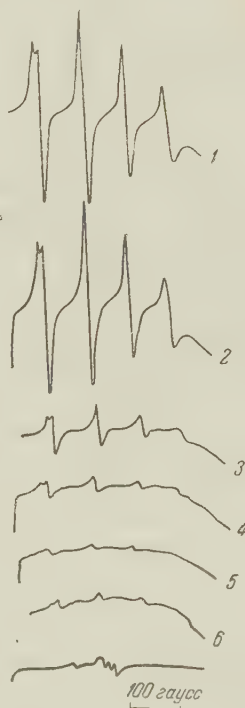
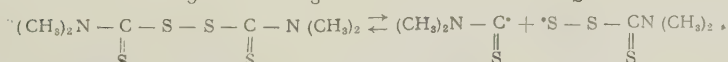
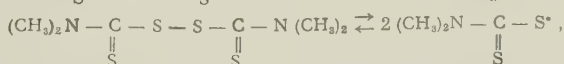
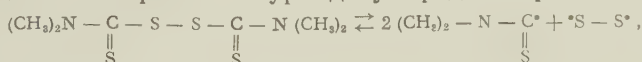


Рис. 3

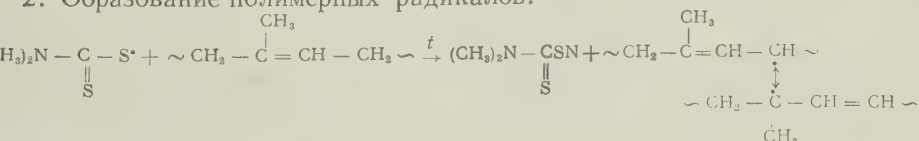
ис. 2. Кинетика образования полимерных радикалов при вулканизации натурального каучука с 3% тетраметилтиурамдисульфида при 100—220°

ис. 3. Кинетика образования полимерных радикалов при вулканизации натурального каучука с 3% тетраметилтиурамдисульфида при 200°: 1 — через 5 мин., 2 — 10 мин., 3 — 16 мин., 4 — 22 мин., 5 — 27 мин., 6 — через 32 мин., 7 — после охлаждения на другой день

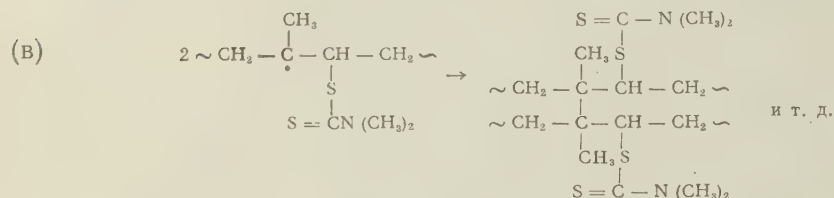
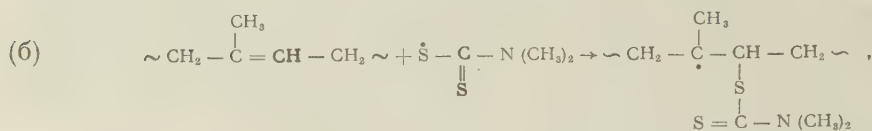
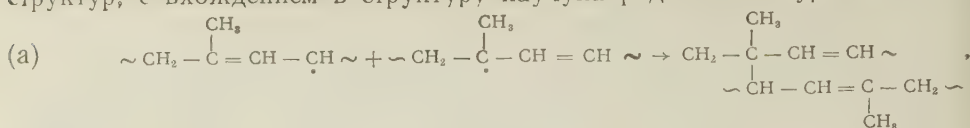
1. Диссоциация тетраметилтиурамдисульфида на радикалы:



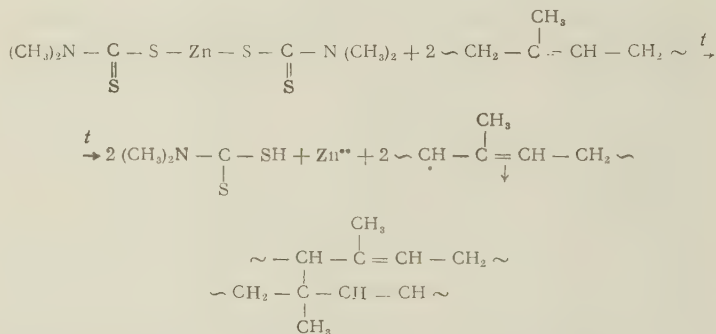
2. Образование полимерных радикалов:



3. Рекомбинация полимерных радикалов, образование трехмерных структур, с вхождением в структуру каучука радикалов тиурама:



Не исключено, что образующийся при вулканизации диметилдитиокарбамат цинка, акцептируя водород из α -метиленовых групп каучука, способствует его переводу в трехмерную структуру.



Наши опыты по вулканизации каучука серой в присутствии дифенилгуанидина при температурах 100—160° не обнаружили образования парамагнитных спектров, что указывает на существенные отличия в механизме вулканизации каучука тетраметилтиурамдисульфидом и серой в присутствии ускорителя вулканизации. Таким образом, электроннопарамагнитные спектры, обнаруженные при вулканизации натурального каучука тетраметилтиурамдисульфидом, являются экспериментальным доказательством радикального характера протекающих в этом процессе реакций.

Выражаю глубокую благодарность проф. С. Е. Бреслеру, Е. М. Саминскому и Э. Н. Казбекову за большую помощь в проведении настоящего исследования.

Днепропетровский химико-технологический институт

Поступило
20 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Блох, Хим. пром., 2, 14 (1956). ² А. С. Кузьминский, Т. Никитина, В. Карпов, Атомная энергия, 3, 137 (1956). ³ З. Тарасова, М. Каплунов, Б. Догадкин, В. Карпов, А. Брегер, Каучук и резина, 5, 14 (1958). ⁴ С. Е. Бреслер, Е. М. Саминский, Э. Н. Казбеков, ЖТФ, 27, 2 (1958). ⁵ Г. А. Блох, Сессия АН УССР, 17—22 ноября 1958, Киев, 1958. ⁶ Г. А. Блох, Межвузовская научно-технич. конфер. по новым полимерам, 25—27 ноября 1958). Днепропетровск, 1958. ⁷ Б. А. Долгоплюс и др., Сборн. докл. совещ. по химической кинетике и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 303. ⁸ С. Е. Бреслер, В. И. Прядилова, В. Я. Хайнман, ЖТФ, 24, 4, 577 (1954). ⁹ W. Scheele, O. Lorenz, W. Dummer, Kautschuk und Gummi, 2, 27 (1955).

В. В. БОЛДЫРЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ, В. И. ЕРОШКИН и М. Г. СОКОЛОВА
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТА СЕРЕБРА,
СОДЕРЖАЩЕГО ПРИМЕСЬ КАДМИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 22 VI 1959)

В литературе имеются указания на то, что предварительное облучение видимым и ультрафиолетовым светом (¹⁻⁶), а также рентгеновскими лучами (⁷), приводит к ускорению последующего термического разложения оксалата серебра. Целью настоящей работы было выяснить, как влияет облучение ультрафиолетовым светом и γ -радиацией Co^{60} на скорость термического разложения оксалата серебра, содержащего примесь 5 мол. % Cd.

Приготовление исходных препаратов описано в работе (⁸). Изучение термического разложения проводили весовым методом при 158° с помощью пружинных кварцевых весов. Изменению веса на 1 мг соответствовало перемещение конца пружины на экране на 13,88 мм. Выделяющиеся газообразные продукты реакции непрерывно откачивались. Облучение ультрафиолетовым светом производилось ртутно-кварцевой лампой ПРК-4. Навеску препарата помещали в кварцевую трубку на расстоянии 5 см от лампы. Трубка непрерывно вращалась с помощью моторчика Уоррена со скоростью 60 об/мин. Облучение γ -радиацией производили с помощью кобальтового источника с препаратом Co^{60} . Кинетический анализ экспериментальных результатов производили по уравнению $1 - \alpha = \exp(-kt^n)$ (⁹) с последующим вычислением константы скорости по соотношению $K = nk^{1/n}$ (¹⁰).

Результаты наших опытов показывают, что предварительное облучение у.-ф. светом приводит к ускорению последующего термического разложения, что согласуется с данными, имеющимися в литературе. Предварительное облучение γ -радиацией также приводит к сильному ускорению термического разложения оксалата серебра. На рис. 1 показаны результаты кинетического анализа наших данных по изучению влияния облучения у.-ф. светом на термическое разложение чистого оксалата серебра и оксалата серебра, содержащего примесь Cd. Как видно из рис. 1, увеличение продолжительности облучения приводит к возрастанию константы скорости, вначале быстрому, а затем постоянно замедляющемуся. Показатель n из топокинетиического уравнения уменьшается, особенно заметно в течение первого часа облучения.

В соответствии с (^{2, 5, 7}) механизм активирующего действия предварительного облучения, по-видимому, сводится к появлению в решетке оксалата, в результате улавливания фотоэлектрона из полосы проводимости анионными вакансиями или другими центрами захвата частиц металлического серебра. Эти частицы служат при последующем термическом разложении начальными центрами, с которых начинается реакция. Так как при облучении число начальных центров реакции увеличивается, скорость термического разложения облученных препаратов больше чем необлученных. Увеличению числа начальных центров реакции в результате облучения и связанному с этим охвату реакцией большей доли поверхности в начальный момент соответствует уменьшение показателя n из топокинетиического уравнения, величина которого согласно (¹⁰) характеризует степень локализации топохимического процесса. Так как действие у.-ф. света ограничивается лишь поверхностью кристаллов оксалата, по мере увеличения продолжительности облучения площадь поверхности не подвергшейся

действию облучения становится все меньше, рост константы скорости замедляется, а влияние предварительного облучения у.-ф. светом сказывается, главным образом, только в начальной стадии процесса термического разложения.

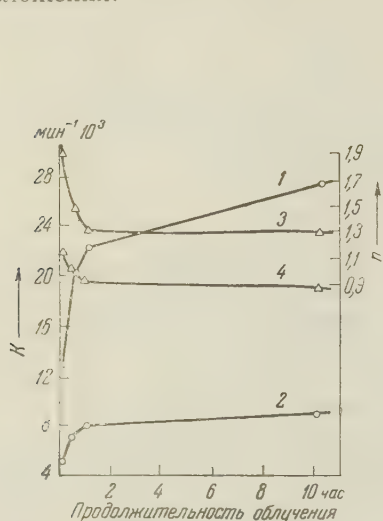


Рис. 1. Влияние облучения у.-ф. светом на кинетические параметры процесса термического разложения оксалата серебра: 1 — изменение константы скорости процесса термического разложения чистого оксалата серебра; 2 — то же для оксалата серебра с примесью Cd; 3 — изменение показателя n для термического разложения чистого оксалата серебра; 4 — то же для оксалата, содержащего примесь Cd

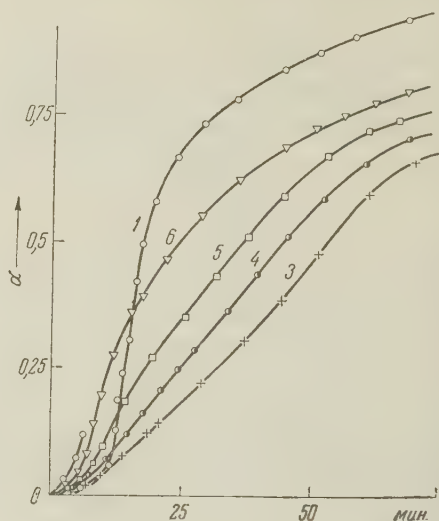


Рис. 2. Влияние облучения γ -радиацией Co^{60} на термическое разложение оксалата серебра при 158° . 1 — препарат чистого оксалата серебра необлученный; 2 — то же самое, облученный дозой $43 \cdot 10^3$ г; 3 — препарат оксалата серебра с примесью кадмия необлученный; 5 — то же самое облученный дозой $43 \cdot 10^3$ г; 5 — то же самое, но облученный дозой $240 \cdot 10^3$ г; 7 — то же самое, но облученный дозой $300 \cdot 10^3$ г

Добавка Cd уменьшает как скорость термического разложения оксалата, так и эффект влияния предварительного облучения на скорость. Особенно влияние примеси Cd заметно при больших экспозициях облучения (рис. 1). В работе (8), посвященной изучению влияния примесей на скорость термического разложения оксалата серебра, нами было высказано предположение о том, что примесь Cd тормозит термическое разложение оксалата за счет захвата катионной вакансией, ассоциированной с вошедшим в решетку ионом Cd, положительных дырок, которые по ходу термического разложения должны удаляться из кристалла. Кроме того, если в элементарных стадиях процесса термического разложения принимают участие межузельные ионы Ag (дефекты по Френкелю), скорость процесса может также уменьшаться за счет рекомбинации межузельных ионов Ag с катионными вакансиями. Таким образом примесь Cd уменьшает число активных центров на поверхности кристалла оксалата, с которых может начаться термическое разложение. Механизм действия добавки Cd при облучении оксалата у.-ф. светом, вероятно, можно представить аналогичным образом, если предположить, что процесс фотоллиза проходит через те же основные элементарные стадии, что и процесс термического разложения.

Облучение γ -радиацией Co^{60} , испускающего, как известно, γ -кванты с энергиями 1,17 и 1,33 Мэв (11), приводит к сильному ускорению последующего термического разложения оксалата серебра. На рис. 2 показаны результаты опытов по изучению скорости термического разложения препаратов оксалата серебра чистого и содержащего примесь кадмия, облученных γ -радиацией Co^{60} в координатах: α — доля прореагировавшего вещества, t — время. В результате облучения при всех использованных нами дозах

от 43 до 300 тыс. г, термическое разложение чистого оксалата серебра переходит во взрыв уже через 6—8 мин. после начала опыта. Термическое разложение оксалата серебра с примесью кадмия после облучения также ускоряется, но в гораздо меньшей степени. Чем больше доза облучения, тем в большей степени увеличивается скорость. Результаты кинетического анализа данных по разложению оксалата серебра, предварительно облученного γ -радиацией показаны на рис. 3. Из них следует, что увеличение дозы предварительного облучения приводит к возрастанию константы скорости реакции и уменьшению показателя n . В отличие от зависимости, которая имела место при предварительном облучении оксалата серебра ультрафиолетовым светом, при облучении γ -радиацией показатель n изменяется не только в начальный период облучения, но и на всем его протяжении.

Из возможных процессов, которые могут происходить при взаимодействии γ -излучения с твердым веществом, в нашем случае наибольшее значение должны иметь фотоэлектрическое поглощение γ -кванта и комптоновское рассеяние

(¹²). Так как энергия γ -кванта во много раз больше энергии, необходимой для отрыва электронов и перехода их в полосу проводимости, электроны, выбитые квантами при фотоэлектрическом поглощении, должны обладать достаточной энергией для выбивания вторичных электронов. Комптоновское рассеяние также, в конечном итоге, должно приводить к появлению в твердом веществе дополнительного количества свободных электронов. И в том и в другом случае образовавшиеся свободные электроны могут быть захвачены анионными вакансиями или другими центрами захвата как на поверхности, так и в объеме кристалла с образованием начальных центров для последующего термического разложения. Можно таким образом полагать, что механизм образования начальных центров при облучении радиацией тот же самый, что и при действии у.-ф. света. Разница состоит лишь в том, что в то время как действие у.-ф. света ограничивается поверхностью кристаллов, и влияние облучения сказывается, главным образом, только на начальной стадии термического разложения, облучение γ -радиацией вызывает появление активных центров во всем объеме кристалла и поэтому влияет не только на начальную стадию, но и на дальнейшее развитие процесса термического разложения во всем объеме кристалла.

Добавка кадмия и в этом случае за счет образования в решетке дополнительного числа катионных вакансий, которые могут улавливать положительные дырки или катионы серебра из междоузлий, уменьшает эффект влияния предварительного облучения γ -радиацией на скорость термического разложения оксалата серебра.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
19 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Benton, J. Cunningham, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2230 (1935). ² F. Tompkins, Trans. Farad. Soc., **44**, 206 (1948). ³ S. Sheppard, W. Vanselow, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3467 (1930). ⁴ Z. Szabo, E. Biro-Sugar, Zs. Elektrochem., **60**, 871 (1956). ⁵ A. Finch, P. Jacobs, F. Tompkins, J. Chem. Soc., **1954**, 2054. ⁶ L. Suchow, S. Hersh, J. Phys. Chem., **57**, 438 (1953). ⁷ В. В. Свиридов, Исследование влияния предварительного облучения на термический распад твердых веществ, Автореф. диссертации, Минск, 1955. ⁸ В. В. Болдырев, В. И. Ерошкин, Ю. А. Захаров, Научн. докл. высш. шк., сер. хим. и химич. технол., № 3 (1959). ⁹ Б. В. Ерофеев, ДАН, **52**, 575 (1946). ¹⁰ Г. В. Сакович, Уч. зап. Томск. гос. ун-в., **26**, 103 (1955). ¹¹ Н. Г. Гусев, В. П. Машкович, Г. В. Обвинцев, Гамма-излучение радиоактивных изотопов и продуктов деления, М., 1958. ¹² В. Флюэрти, Сборн. Хим. действие излуч. большей энерг. ИЛ, 1949.

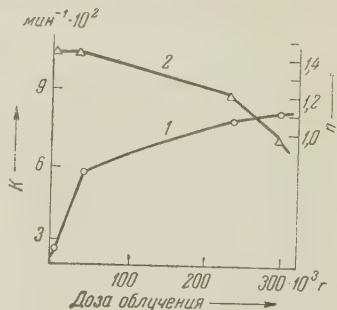


Рис. 3. Влияние облучения γ -радиацией Co^{60} на кинетические параметры процесса термического разложения оксалата серебра, содержащего примесь кадмия: 1 — изменение константы скорости; 2 — изменение показателя n из топкинетического уравнения

Е. З. ВИНТАЙКИН

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — ХРОМ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 VII 1959)

Исследование термодинамических свойств твердых растворов системы никель — хром представляет интерес с различных точек зрения. В частности, такое исследование должно способствовать более глубокому выяснению процессов, происходящих в жаропрочных сплавах типа нимоник, широко используемых в промышленности. Как известно, при работе этих сплавов (или при предварительной термообработке) происходит процесс выделения или коагуляции упрочняющей фазы, который определяется скоростью химической диффузии компонентов сплава. Для изучения химической диффузии необходимы данные о парциальных термодинамических потенциалах компонентов. Кроме того, знание термодинамических характеристик фаз сплава позволяет независимым путем определить условия их существования и границы растворимости компонентов. В случае промышленных жаропрочных сплавов термодинамическое исследование осложняется большим числом компонентов. Поэтому первая ступень изучения термодинамических свойств жаропрочных сплавов типа нимоник должна состоять в исследовании системы никель — хром.

Определению термодинамических характеристик системы никель — хром были посвящены работы (^{1,2}). В работе Грубе и Флада (¹) на основании данных о реакции окисления хрома в сплавах никель — хром были вычислены парциальные и интегральные энтальпии и свободные энергии при температурах 1100 и 1200°. Из этих данных следует, что сплавы никель — хром характеризуются отрицательными теплотой и энтропией смешения и проявляют отрицательное отклонение от закона идеальных растворов во всем интервале концентраций.

Мейеринг (³), анализируя результаты работы Грубе, показывает, что они находятся в противоречии с видом диаграммы состояния системы никель — хром. Мейеринг считает результаты работы (¹) ошибочными, предполагая, что в сплавах, богатых никелем, не было достигнуто равновесие, а в сплавах, богатых хромом, была низка точность метода. В другой работе, посвященной исследованию сплавов никель — хром (²), были определены термодинамические активности хрома при температуре 750° методом измерения э. д. с. концентрационного гальванического элемента. Было установлено, что отрицательное отклонение от законов идеальных растворов, имеющее место при малых концентрациях хрома, переходит в положительное с увеличением концентрации. Авторам не удалось получить температурную зависимость активности из-за отсутствия воспроизводимости результатов по температуре.

В настоящей работе ставилось целью определение свободной энергии смешения, а также теплоты и энтропии смешения для твердых растворов, богатых никелем, системы никель — хром. Задача сводилась к определению давления насыщенного пара хрома над сплавами различного состава и уточнению данных по чистому хрому. В качестве метода исследования был ис-

пользован кнудсенский способ определения давления пара в сочетании с методом радиоактивных изотопов ⁽⁴⁾. Были определены упругости паров хрома для сплавов, содержащих 3,5; 7,85; 20,3; 27,4; 41,6 ат. % хрома, а также над чистым хромом в интервале температур 1100—1300°. Экспериментальные данные об упругости пара хрома, выраженные в дин/см²,

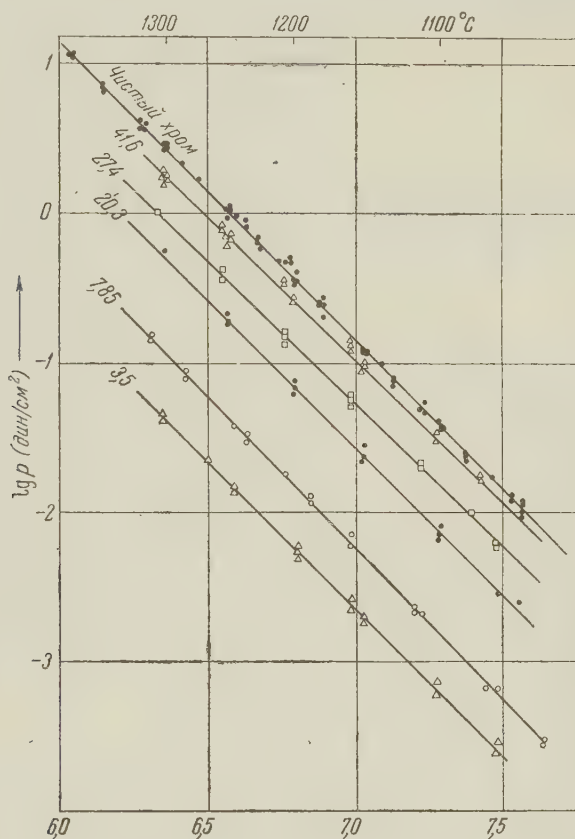


Рис. 1. Давление пара хрома (дин/см²) над сплавами никель — хром

приведены на рис. 1. Температурная зависимость упругости пара описывается следующими уравнениями:

$$\lg p = -\frac{19760}{T} + 11,18 \quad \text{для 3,5 ат. \% хрома}$$

$$\lg p = -\frac{20250}{T} + 11,93 \quad \text{для 7,85 ат. \% хрома}$$

$$\lg p = -\frac{19770}{T} + 12,26 \quad \text{для 20,3 ат. \% хрома}$$

$$\lg p = -\frac{19010}{T} + 12,03 \quad \text{для 27,4 ат. \% хрома}$$

$$\lg p = -\frac{19060}{T} + 12,37 \quad \text{для 41,6 ат. \% хрома}$$

$$\lg p = -\frac{19810}{T} + 13,02 \quad \text{для чистого хрома.}$$

По данным об упругости пара хрома были вычислены термодинамические активности хрома при температуре 1200°, а также с помощью уравнения Гиббса — Дюгема подсчитаны активности никеля. Эти данные приведены на рис. 2. Теплоты растворения хрома, по-видимому, разумнее вычислять, используя результаты и данные об активности работы ⁽²⁾. В этом случае за счет более широкого температурного интервала (750—1200°) ошибки

будут значительно меньше. Теплоты растворения хрома, а также теплоты растворения никеля, вычисленные по уравнению Гиббса — Дюгема, представлены на рис. 3.

На основании данных о термодинамической активности и парциальных теплотах растворения вычислены относительные интегральные термодинамические функции: теплосодержание $\Delta H = X_{Cr} \Delta \bar{H}_{Cr} + X_{Ni} \Delta \bar{H}_{Ni}$ и термодинамический потенциал $\Delta F = RT(X_{Cr} \ln a_{Cr} + X_{Ni} \ln a_{Ni})$. Энтропия вычислялась по известной формуле $\Delta S = (\Delta H - \Delta F)/T$. Термодинамические функции для системы никель — хром приведены на рис. 4.

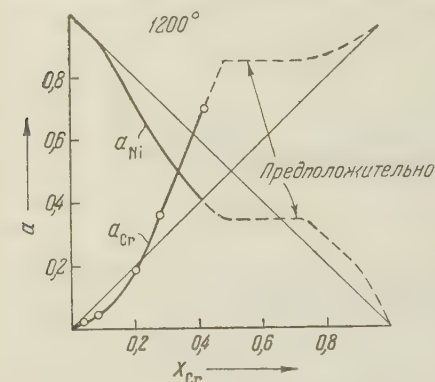


Рис. 2. Термодинамические активности хрома (1) и никеля (2) в сплавах никель — хром

что атомы хрома с решеткой чистого никеля связаны более прочно, чем с решеткой твердого раствора. С точки зрения полученных результатов следует уточнить некоторые выводы работы (5), в которой было установлено, что энергия активации диффузии хрома в чистом никеле меньше, чем в сплаве с 20% хрома. По-видимому, утверждение авторов о том, что атомы хрома в решетке твердого раствора связаны более прочно, следует понимать в кинетическом смысле: атомы хрома, находящиеся в узлах кристаллической решетки твердого раствора, более локализованы и при элементарном акте диффузии им приходится преодолевать более высокие потенциальные барьеры.

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости свободной энергии при температуре 1200°, энтропии и теплоты смешения. Как видно из этого рисунка, в сплавах никель — хром в интервале концентраций 0—40 ат. % Cr имеет место отрицательная избыточная свободная энергия, свыше 40 ат. % Cr она, по-видимому, положительна. Теплота смешения для твердых растворов в интервале от 0 до 43 ат. % хрома отрицательна (сплавы в этом интервале концентраций из чистых компонентов образуются с выделением тепла). Это означает, что энергия связи возрастает при добавлении к чистому никелю хрома. Силы связи, как это установлено в работе (6), также увеличиваются при добавлении хрома к никелю. Таким образом в системе никель — хром наблюдается некоторое качественное соответствие между силами связи и энергией связи.

Энтропия смешения, как это видно из рис. 4, заметно меньше энтропии смешения для идеальных растворов, причем максимальное отклонение имеет место для состава Ni₂Cr. По-видимому, отрицательная избыточная энтропия, наблюдаемая в нашем случае, свидетельствует либо о ближнем порядке, либо об отклонении теплоемкости сплава от аддитивности.

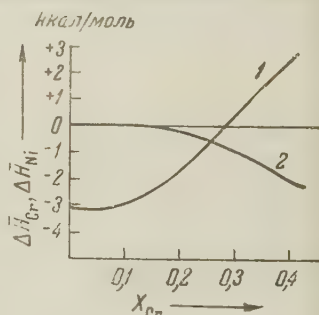


Рис. 3. Теплоты растворения хрома (1) и никеля (2) в сплавах никель — хром

Представляет некоторый интерес обсудить полученные результаты с точки зрения квазихимической теории. Рассмотрение полученных данных с точки зрения представления энергии твердого раствора в виде суммы энергий взаимодействия пар соседних атомов приводит к выводу, что разноименные атомы связаны более прочно, чем одноименные. Действительно, в разбавленном твердом растворе, когда атомы хрома полностью окружены атомами никеля, наблюдается наибольшая отрицательная теплота растворения хрома. При увеличении концентрации хрома появляются менее прочно связанные пары $\text{Cr} - \text{Cr}$ и в соответствии с этим теплота растворения хрома становится более положительной. В растворе с малым содержанием хрома атомы никеля главным образом связаны сами с собой. При увеличении концентрации хрома число более прочных связей $\text{Ni} - \text{Cr}$ увеличивается и теплота растворения никеля становится отрицательной. Таким образом, на основании наших данных квазихимическая теория предсказывает ближний порядок с преимущественным образованием пар разноименных атомов. Интересно отметить, что сверхструктура Ni_2Cr , обнаруженная в работах (7, 8), также характеризуется большим числом пар разноименных атомов, чем при хаотическом размещении.

Центральный научно-исследовательский
институт черной металлургии

Поступило
29 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Grube, M. Flad, Zs. Electrochem., 48, № 7 (1942). ² M. B. Panish, R. F. Newton et al., J. Phys. Chem., 62, № 8 (1958). ³ J. L. Meijering, Philips Res. Rep., 3, 281 (1948). ⁴ Е. З. Винтайкин, ДАН, 118, № 4 (1958). ⁵ П. Л. Грузин, Г. Б. Федоров, ДАН, 105, № 2 (1955). ⁶ Г. В. Курдюмов, Н. Т. Травина, Пробл. металловед. и физ. металлов, 4, 402 (1955). ⁷ G. Ваег, Naturwiss., 43, № 13 (1956). ⁸ Ю. А. Багаряцкий, Ю. Д. Тяпкин, ДАН, 122, № 5 (1958).

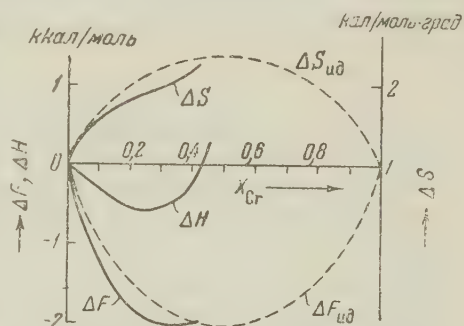


Рис. 4. Свободные энергии (ΔF), теплоты и энтропии смешения в сплавах никель—хром

Э. Х. ЕНИКЕЕВ, Л. Я. МАРГОЛИС
и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

О ВЛИЯНИИ ЗАРЯЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСИ ЦИНКА НА СКОРОСТЬ ХЕМОСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

Влияние заряжения поверхности полупроводника относительно объема на кинетику хемосорбции рассматривалось рядом авторов (¹⁻⁴). Недавно одним из авторов настоящей статьи (⁵) было показано, что для любого химического процесса, протекающего на поверхности полупроводника через заряженные переходные комплексы, наблюдаемая энергия активации E содержит тоже в виде слагаемого энергию заряжения поверхности относительно объема полупроводника

$$\Delta E^{\pm} = \pm eV_{\Sigma},$$

где V_{Σ} — суммарная разность потенциалов между поверхностью и объемом полупроводника, обусловленная всеми факторами, влияющими на эту величину.

Смещение уровня Ферми в объеме полупроводника, вызываемое растворением в нем примесей, должно оказывать влияние на $E_{\text{хем}}$ в соответствии с обусловленным изменением расстояния уровня Ферми от края зон. Если уровень Ферми в объеме полупроводника закреплен, то изменение энергии активации процесса ΔE должно практически совпадать с изменением работы выхода зон. При хемосорбции на неоднородных поверхностях положение контролирующей полосы непрерывно смещается с ростом заполнения, поэтому ΔE^{\pm} , наблюдаемое за счет адсорбции (при неизменности исходного E), представляет сумму

$$\Delta E_{\text{набл}}^{\pm} = \Delta E_p + \Delta E_v,$$

где ΔE_p — изменение, вызванное перемещением по распределению, а ΔE_v — смещение распределения под влиянием заряжения поверхности. Наложение этих двух эффектов, отсутствующее при каталитическом процессе, является основной трудностью в определении влияния заряжения на кинетику хемосорбции, поскольку все реальные адсорбенты и катализаторы неоднородны. В тех случаях, когда дипольный момент молекул, захваченных необратимо поверхностью, невелик, экспериментально определяемое изменение работы выхода $\Delta\phi$ может служить мерой загиба энергетических зон на поверхности полупроводника (ΔV_D).

Для проверки связи скоростей хемосорбции с заряжением поверхности необходимо в широких пределах изменять начальный потенциал поверхности. Пропитка препаратов ZnO раствором ZnSO₄ с последующим прогревом при 450° увеличивает работу выхода ϕ на 0,5 эв по сравнению с чистым ZnO. Как показала Г. М. Жаброва, с помощью меченой серы S³⁵, на поверхности ZnO в этих условиях ZnSO₄ прочно закреплен. Введение же Li₂O в ZnO приводит к значительному снижению ϕ .

Удельные поверхности образцов ZnO с различными примесями, измеренными фильтрационным методом Дерягина, приведены в табл. 1.

Изменение работы выхода электрона ZnO определялось по контактной разности потенциалов методом вибрирующего конденсатора (6). Для удаления адсорбированного кислорода с поверхности образцы прогревались в атмосфере окиси углерода при 350—400° с последующей откачкой до давления 10⁻⁶ мм рт. ст. Контактная разность потенциалов между исследуемым образцом полупроводника и золотым отсчетным электродом измерялась при комнатной температуре с точностью ±0,01 в. Воспроизводимость измерений составляла 0,05 в. В табл. 2 указаны контактные потенциалы образцов

Т а б л и ц а 1

Удельные поверхности адсорбентов

№№ п. п.	Адсорбент	Удельн. поверхн. (м²/г)
1	ZnO	7,5
2	ZnO + 8% Li₂O	11,0
3	ZnO + 0,1% ZnSO₄	7,5
4	ZnO + 15% ZnSO₄	22,6

Т а б л и ц а 2

№№ п. п.	Катализатор	Контактн. потенциал (в отн. золота)
1	ZnO	+0,75
2	ZnO + 8% Li₂O	—0,05
3	ZnO + 0,1% ZnSO₄	+0,95
4	ZnO + 15% ZnSO₄	+1,30

(или изменение работы выхода Δφ) для чистой и модифицированной добавками ZnO. Введение Li₂O уменьшает работу выхода, а ZnSO₄ увеличивает ее относительно работы выхода чистой ZnO.

На рис. 1 приведены кинетические изотермы адсорбции кислорода на чистой и модифицированной ZnO при 342°. Из графика ясно, что Li⁺ ускоряет, а SO₄²⁻ замедляет хемосорбцию кислорода.

Для измерения энергий активации адсорбции кинетические изотермы адсорбции были измерены при температурах 242, 300 и 430°. В табл. 3 при-

Т а б л и ц а 3

Изменение энергий активации адсорбции кислорода и заряжения поверхности чистой и модифицированной окиси цинка

№№ п. п.	Катализатор	Измен. рабо- ты выхода Δφ		Энергия активации, ккал/моль			Изменение энергии активации, ккал/ моль
		эв	ккал.	по нач. следо- стям	по уравн. Зельдовича — Рогинского при q = 0	при заполн. 5·10 ⁻³ , мл м²	
1	ZnO	0	0	26	19	25	—
2	ZnO + 8% Li₂O	—0,80	—18	7	7,9	10	—19
3	ZnO + 0,1% ZnSO₄	+0,20	+ 4,5	30	—	—	+ 4
4	ZnO + 15% ZnSO₄	+0,55	12,5	38	35	—	+12

ведены энергии активации адсорбции кислорода на чистой ZnO и с добавками. Энергия активации хемосорбции определялась по начальным скоростям процесса (за 3 мин.) и по уравнению $W = W_0 e^{-αq}$ для q = 0, а также по изостерным скоростям.

На рис. 2 приведено сопоставление изменений энергий активации адсорбции кислорода на ZnO с добавками Li₂O и ZnSO₄ с изменением начальной φ. В пределах ошибок опыта (около 2 ккал.) наблюдается линейная зависимость ΔE от Δφ. Прямая проходит почти точно под углом в 45° к осям координат. Необходимо отметить, что хотя изменения энергии активации, вызываемые изменением φ, велики, но изменения в скоростях адсорбции незначительны (в нашем случае ~100 раз). Это объясняется наличием компенсационного эффекта, о возможной природе которого будет сообщено отдельно.

По мере увеличения заполнения поверхности полупроводника адсорбти-
вом (O₂) φ увеличивается, а скорость адсорбции падает так же, как и в слу-
чае увеличения потенциального барьера с помощью необратимо введенной

примеси. Максимальное изменение φ при адсорбции кислорода на ZnO и $\text{ZnO} + 8\% \text{Li}_2\text{O}$ в наших опытах составляло около 0,2—0,4 эв (4,5—9 ккал.), а энергия активации адсорбции соответственно возрастала на 5—9 ккал.

Ранее нами было показано (⁷), что при небольших заполнениях (до 1%) φ линейно растет с увеличением заполнения поверхности ZnO кислородом, т. е. $\Delta\varphi = \gamma q$, где q — количество адсорбированного O_2 на 1 см^2 , а для бо-

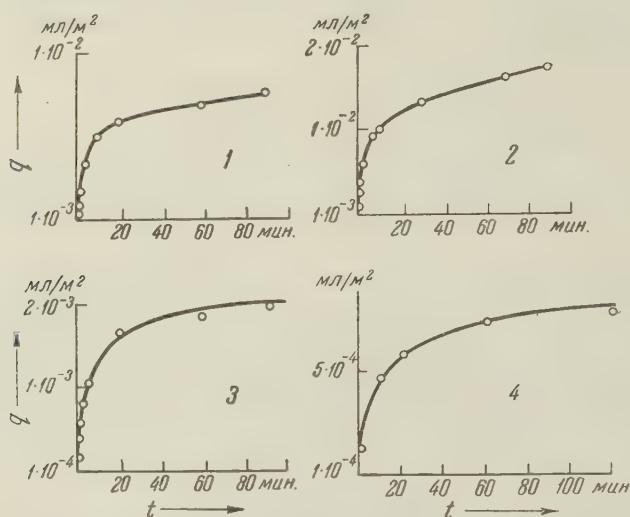


Рис. 1. Кинетические изотермы адсорбции кислорода при 342°: 1 — на ZnO ; 2 — на $\text{ZnO} + 8\% \text{Li}_2\text{O}$; 3 — на $\text{ZnO} + 0,1\% \text{ZnSO}_4$; 4 — на $\text{ZnO} + 15\% \text{ZnSO}_4$

лее высоких заполнений (на $\text{ZnO} + 8\% \text{Li}_2\text{O}$) $\Delta\varphi = \gamma \lg q$. Допустив, что все поглощение O_2 происходит поверхностью полупроводника и подставляя в уравнение для скорости адсорбции

$$\frac{dq}{dt} = A \exp\left(\frac{-\Delta\varphi}{kT}\right)$$

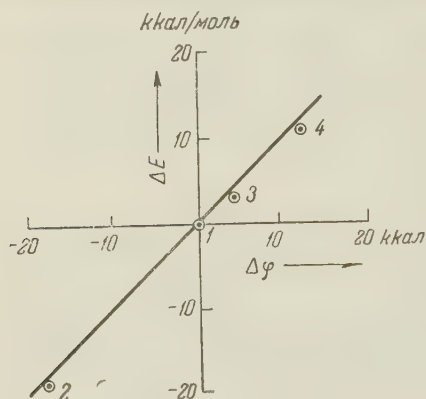
эти зависимости $\Delta\varphi$ от заполнения адсорбированными молекулами, получим для $\Delta\varphi = \gamma q$ уравнение Рогинского — Зельдовича (⁸)

$$W_i = \frac{dq}{dt} = A \exp\left(\frac{-\gamma q}{kT}\right), \quad (1)$$

а для $\Delta\varphi = \gamma \lg q$ — уравнение Бэнхема (⁹)

$$W_i = \frac{dq}{dt} = A \exp\left(\frac{-\gamma \lg q}{kT}\right). \quad (2)$$

Рис. 2. Зависимость изменения энергий активности хемсорбции кислорода, рассчитанных по начальным скоростям, от изменения работы выхода ZnO (1) и ZnO с добавками 8% Li_2O (2), 0,1% ZnSO_4 (3) и 15% ZnSO_4 (4)



поверхности линейно изменяется с заполнением кислородом; кинетика адсорбции кислорода на этом образце следует уравнению Рогинского — Зельдовича. Работа выхода при заполнении кислородом поверхности ZnO , содержащей Li_2O , изменяется по логарифмическому закону, и кинетика адсорбции следует уравнению Бэнхема. Это указывает, что тип кинетической изо-

термы в данном случае определяется характером заряжения поверхности при адсорбции кислорода.

Для установления характера зависимости потенциала во времени в процессе адсорбции подставляем q в уравнение (1) и получаем зависимость

$$\Delta\varphi \cong \gamma \lg(t + t_0).$$

При аналогичной подстановке в уравнение (2) получаем

$$\Delta\varphi = \gamma' \lg(t + t_0).$$

Эти зависимости действительно наблюдаются на опыте как для чистой ZnO , так и для ZnO , содержащей 8% Li_2O .

Приведенные результаты показывают наличие в кинетике хемосорбции простой связи между $\Delta\varphi$ и ΔE . Существенно отметить, что эта связь не сохраняется независимо от типа вводимой в полупроводник примеси и способа введения (адсорбция, необратимый захват поверхностью или образование объемного твердого раствора).

Сохранение указанной зависимости для ZnO с растворенным в объеме Li_2O указывает, что определяющую роль в кинетике хемосорбции играет работа выхода. Заряжение поверхности при адсорбции кислорода или захвате ZnSO_4 из раствора оказывает влияние на кинетику адсорбции в той мере, в какой оно изменяет определяемую экспериментально работу выхода. При адсорбции смесей двух газов, один из которых донор, а другой акцептор, как обычно в катализе (например, при каталитическом окислении CO кислородом на NiO), адсорбция одного из них ускоряет адсорбцию другого газа. Вероятно, этим можно объяснить, что в некоторых случаях каталитическая реакция протекает быстрее, чем адсорбция каждого компонента в отдельности.

В заключение авторы выражают благодарность Г. М. Жабровой за предоставление препаратов окиси цинка с добавками и М. Я. Кушнереву за рентгенографический и электронографический анализ образцов.

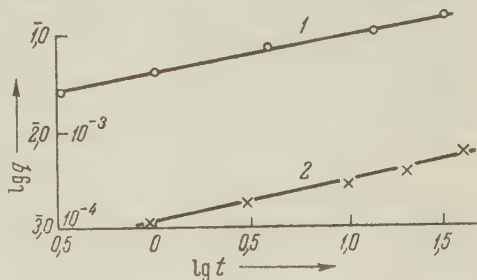


Рис. 3. Кинетические изотермы адсорбции кислорода на $\text{ZnO} + 8\% \text{Li}_2\text{O}$ (1) в координатах $\lg q - \lg t$ и на $\text{ZnO} + 15\% \text{ZnSO}_4$ (2) в координатах $q - \lg t$

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Hauffe, H. J. Engel, Zs. Elektrochem., **56**, 366 (1952); **57**, 762 (1953).
- ² P. Aigrain, C. Dugas, Zs. Elektrochem., **56**, 363 (1952). ³ S. Roy Morrison, Advance in Catal., **7**, 259 (1955). ⁴ Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. хим., **27**, 1304 (1958). ⁵ С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, № 10 (1959); ДАН, **126**, № 4 (1959). ⁶ В. Ф. Боголюбов, Радиотехника и электроника, **1**, 527 (1957). ⁷ Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, **124**, 606 (1959); Э. Х. Еникеев, Проблемы кинетики и катализа, № 10 (1959). ⁸ С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович, Acta Physico-Chim., **1**, 139 (1954). ⁹ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1949.

В. И. ЗЫКОВ

НОВЫЙ ТИП СКАЧКОВ СИЛЫ ТОКА НА КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ BrO_3^- -АНИОНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 V 1959)

В литературе (¹⁻⁷) описано скачкообразное возрастание сила тока, наблюдающееся при определенном потенциале на поляризационных кривых восстановления некоторых кислородсодержащих анионов типа XO_3^- , обусловленное автокаталитическим течением электродного процесса. Непременным условием возникновения таких скачков в небуферных электролитах является присутствие в растворе трех- или четырехзарядного катиона, например, лантана или церия.

Однако при определенных условиях скачкообразное возрастание силы тока при восстановлении бромат-аниона может наблюдаться и на фоне двузарядных катионов (рис. 1). Указанное условие реализуется при прибавлении к раствору, например, BaCl_2 , содержащему BrO_3^- , возрастающих количеств катиона $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ (рис. 1, 2). Опыты проводились на ртутном капельном электроде с капилляром круглого сечения. Характеристики электрода: скорость вытекания ртути при высоте ртутного столба 300 мм $m = 1,96$ мг/сек; период капания, измеренный в 1,0 М КСl при 25°, $\eta = -0,46$ в и давлении 300 мм рт. ст., $\tau = 3,1$ сек. Потенциал измерялся относительно н. к. э.

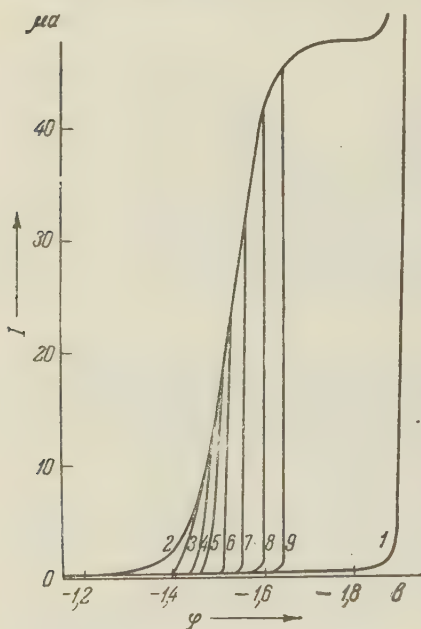


Рис. 1. Восстановление BrO_3^- на фоне BaCl_2 в присутствии добавок тетрабутиламмония. Состав раствора: 1—0,1 М BaCl_2 —фон; 2—0,1 М BaCl_2 + $1,96 \cdot 10^{-3}$ М KBrO_3 ; 3—то же + $1,57 \cdot 10^{-4}$; 4—то же + $3,14 \cdot 10^{-4}$; 5—то же + $4,70 \cdot 10^{-4}$; 6—то же + $9,23 \cdot 10^{-4}$; 7—то же + $2,40 \cdot 10^{-3}$; 8—то же + $3,62 \cdot 10^{-3}$; 9—то же + $1,20 \cdot 10^{-2}$ М $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ}$

Первые признаки аномальной зависимости тока от потенциала относятся к концентрации тетрабутиламмония порядка 10^{-4} М (рис. 1, 3). Вначале наблюдается сильное увеличение крутизны начального участка волны и одновременный его сдвиг в сторону более отрицательных потенциалов. По мере возрастания концентрации тетрабутиламмония начальный участок поляризацион-

ной кривой продолжает сдвигаться в отрицательную сторону, а его крутизна — увеличиваться (рис. 1, 4, 5). При концентрации добавки более $9 \cdot 10^{-4}$ М на крутом участке волны (до слияния с кривой 1) возникает скачок силы тока (рис. 1, 6—9). При увеличении концентрации тетрабутиламмония потенциал скачка силы тока сдвигается в отрицательную сторону. Однако рост указанного сдвига с возрастанием концентрации добавки, как это видно из рис. 2, сильно замедляется.

Увеличение концентрации бромат-аниона при сохранении неизменными концентраций фона и добавки $(C_4H_9)_4N^+$ сопровождается пропорциональным возрастанием величины предельного тока; положение волны относительно оси потенциалов при этом остается неизменным. Природа предельного тока броматной волны независимо от концентрации добавки $(C_4H_9)_4N^+$, судя по зависимости $i_{пр}$ от $\sqrt{p_{н.}}$, является диффузионной. Петли гистерезиса при снятии поляризационной кривой в обратном порядке (от более отрицательных к менее отрицательным потенциалам) отсутствуют. При замене двузарядного катиона фона на катионы щелочных металлов описанные скачки тока не имеют места.

Интересно сопоставить изложенные выше результаты с данными по влиянию катиона тетрабутиламмония на восстановление BrO_3^- и JO_3^- на фоне $LaCl_3$, представленными на рис. 3 и 4*. Концентрация $(C_4H_9)_4N^+$ в случае рис. 1, 6, в несколько раз меньше, нежели в случае кривых 5 рис. 3 и 13 рис. 4; последние тем не менее обнаруживают лишь крутой подъем, но не скачок силы тока.

В этой связи следует обратить внимание на более отрицательное значение потенциала скачка тока в случае рис. 1, 6, по сравнению с $\varphi_{1/2} BrO_3^-$ (рис. 3, 5) и $\varphi_{1/2} JO_3^-$ (рис. 4, 13) при восстановлении на фоне хлористого лантана.

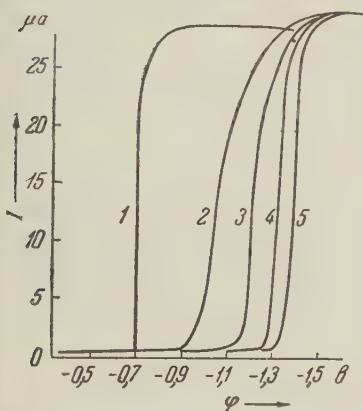
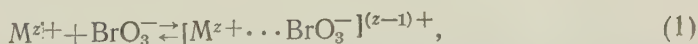


Рис. 3. Восстановление BrO_3^- на фоне $LaCl_3$ в присутствии добавок тетрабутиламмония. Состав раствора: 1 — $1,28 \cdot 10^{-2} M LaCl_3 + 1,27 \cdot 10^{-3} M KBrO_3$; 2 — то же + $4,0 \cdot 10^{-4}$; 3 — то же + $8,0 \cdot 10^{-4}$; 4 — то же + $1,56 \cdot 10^{-3}$; 5 — то же + $3,43 \cdot 10^{-3} M (C_4H_9)_4NBr$

При рассмотрении механизма этого явления можно идти по тому же пути, который был использован при исследовании кинетики восстановления бромат-аниона в зависимости от природы и зарядности катионов индифферентного электролита^(8,9). Исходным пунктом является предположе-



* На более подробном рассмотрении явлений, наблюдающихся при восстановлении йодат-аниона на фоне $LaCl_3$ в присутствии добавок $(C_4H_9)_4N^+$ и представляющих самостоятельный интерес, мы предполагаем остановиться в отдельном сообщении.

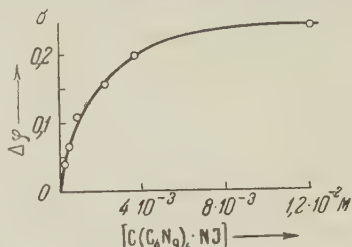


Рис. 2. Зависимость сдвига потенциала скачка тока от концентрации добавки тетрабутиламмония при восстановлении BrO_3^- на фоне $BaCl_2$

Изложенный экспериментальный материал приводит к следующим выводам: 1) скачки силы тока при восстановлении бромат-аниона на фоне катионов щелочноземельных металлов в присутствии катиона $(C_4H_9)_4N^+$ по механизму возникновения принципиально отличны от автокаталитических скачков; 2) причиной скачкообразного возрастания тока является изменение строения двойного электрического слоя, связанное с десорбцией катионов тетрабутиламмония, которая происходит при определенном потенциале скачкообразно⁽¹⁰⁾. Описанные в настоящей работе скачки силы тока, поэтому, можно назвать скачками десорбции.

При рассмотрении механизма этого явления можно идти по тому же пути, который был использован при исследовании кинетики восстановления бромат-аниона в зависимости от природы и зарядности катионов индифферентного электролита^(8,9). Исходным пунктом является предположе-

ведущего к образованию ионных пар; при этом принимается, что в реакции участвуют именно те анионы BrO_3^- , которые входят в состав указанных образований.

Согласно этой точки зрения, торможение процесса при прибавлении к раствору катиона $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ обуславливается сдвигом (1) влево, т. е. снижением поверхностной концентрации участвующих в реакции частиц. Последнее становится понятным, если сопоставить адсорбируемость и величины ионных радиусов катионов $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ и M^{2+} . Прибавление к раствору специфици-

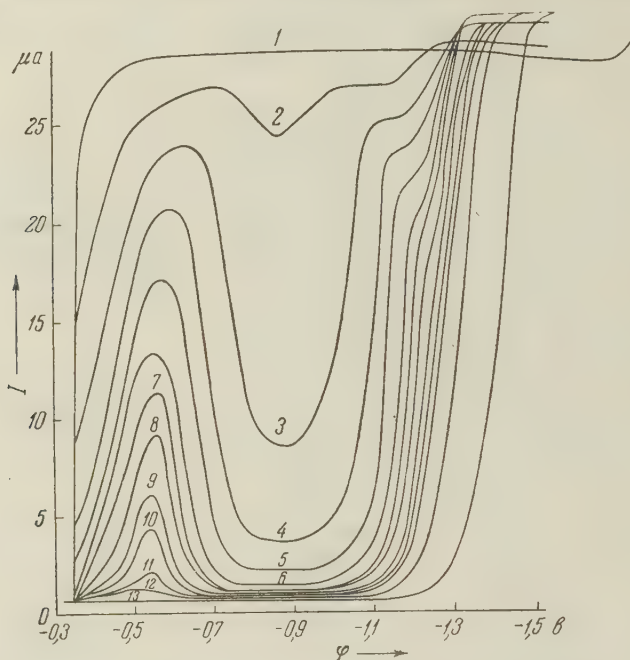


Рис. 4. Восстановление JO_3^- на фоне LaCl_3 в присутствии добавок тетрабутиламмония. Состав раствора: 1— $0,1 \text{ M LaCl}_3 + 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M KJO}_3$; 2 — то же $+ 6,9 \cdot 10^{-5}$; 3 — то же $+ 1,03 \cdot 10^{-4}$; 4 — то же $+ 1,38 \cdot 10^{-4}$; 5 — то же $+ 1,72 \cdot 10^{-4}$; 6 — то же $+ 2,07 \cdot 10^{-4}$; 7 — то же $+ 2,41 \cdot 10^{-4}$; 8 — то же $+ 2,76 \cdot 10^{-4}$; 9 — то же $+ 3,45 \cdot 10^{-4}$; 10 — то же $+ 4,14 \cdot 10^{-4}$; 11 — то же $+ 2,52 \cdot 10^{-4}$; 12 — то же $+ 8,97 \cdot 10^{-4}$; 13 — то же $+ 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ M } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$

чески адсорбирующихся катионов $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ должно сопровождаться вытеснением катионов M^{2+} из двойного слоя и заменой их на катионы $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$. Вследствие того, что вероятность образования ионной пары BrO_3^- с катионом с таким большим радиусом как $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ относительно меньше, чем с катионом M^{2+} , концентрация реагирующих частиц в прикатодном слое будет снижена, что должно привести к уменьшению скорости процесса при данном потенциале, т. е. к сдвигу волны в отрицательную сторону. При потенциале десорбции тетрабутиламмония в двойном слое скачкообразно восстанавливается нормальное строение, вследствие чего ток резко возрастает практически от нуля до значения, соответствующего величине тока при потенциале десорбции в отсутствие $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$. Дальнейшее изменение силы тока при увеличении отрицательного потенциала катода определяется снижением энергии активации процесса так же, как в отсутствие тетрабутиламмония; вследствие этого поляризационные кривые 3—9 рис. 1 при потенциалах, отрицательнее потенциала десорбции, совпадают с кривой 2. Что касается сдвига потенциала скачка в отрицательную сторону при увеличении концен-

ции добавки $(C_4H_9)_4N^+$, то он вызван сдвигом потенциала десорбции катиона тетрабутиламмония.

Отсутствие скачков силы тока на поляризационных кривых 5 и 13 рис. 3 и 4 при восстановлении BrO_3^- и JO_3^- на фоне катиона La^{3+} в присутствии тетрабутиламмония объясняется, по-видимому, тем, что в данных условиях восстановление указанных анионов начинается при потенциалах, при которых катион $(C_4H_9)_4N^+$ еще не десорбируется, а потенциал десорбции достигается уже при предельной величине тока. Возможно так же, что десорбция катиона тетрабутиламмония в присутствии катиона La^{3+} происходит не скачкообразно при определенном потенциале, а более постепенно в некоторой области потенциалов; это заключение нуждается в опытной проверке.

Понятно, что влияние добавок тетрабутиламмония на кинетику восстановления BrO_3^- на фоне катионов щелочных металлов не должно иметь места, поскольку в этих условиях процесс протекает при потенциалах ($-1,85$ в в $0,1$ М KCl), при которых $(C_4H_9)_4N^+$ уже не адсорбируется. На фоне $(C_2H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$ в отсутствие катионов щелочных металлов волна BrO_3^- вообще не наблюдается. Последнее может быть объяснено сильным сдвигом равновесия (1) влево.

Рассмотренная точка зрения не является единственной при истолковании механизма торможения процессов восстановления анионов типа XO_3^- адсорбирующимися органическими катионами R_4N^+ . Согласно А. Н. Фрумкину, указанное торможение может быть так же объяснено, если учесть изменение локального ψ_1 -потенциала в точке, где находится центр восстанавливаемого аниона при адсорбции R_4N^+ (^{9,10}). Несмотря на то, что средний ψ_1 -потенциал смещается в положительную сторону, возможен сдвиг локального ψ_1 -потенциала в отрицательную сторону, что должно вызывать торможение процесса.

Эффект, аналогичный описанному, но имеющий обратный знак, наблюдается при восстановлении аниона персульфата в присутствии тетрабутиламмония (^{10, 11}). Как показывают непосредственные измерения дифференциальной емкости ртутного электрода в зависимости от потенциала, ускоряющее действие катиона $(C_4H_9)_4N^+$, оказываемое на эту реакцию, снижается при потенциале десорбции последнего, в результате чего происходит резкое снижение тока до значений, соответствующих значениям тока в отсутствие тетрабутиламмония.

Выражаю глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении и обсуждении данной работы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
авиационных материалов

Поступило
26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Mašek, Chem. listy, **46**, 683 (1952). ² M. Tokuoka, Coll. Czech. Chem. Comm., **4**, 444 (1932). ³ M. Tokuoka, J. Ruzicka, ibid., **6**, 339 (1932). ⁴ J. Kolthoff, W. E. Norris, G. Matsujama, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1782 (1944). ⁵ А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, **92**, 629 (1953). ⁶ С. И. Жданов, Диссертация, М., 1954. ⁷ В. И. Зыков, С. И. Жданов, ЖФХ, **32**, 644 (1958). ⁸ В. И. Зыков, С. И. Жданов, ЖФХ, **32**, 791 (1958). ⁹ А. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., **55**, 156 (1959). ¹⁰ А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорова, Вестн. Моск. ун-в., сер. физ.-хим., **4**, 169 (1957). ¹¹ Н. В. Николаева-Федорова, Б. Б. Дамаскин, Тр. Совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 33.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и Р. М. МЯСНИКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ НАФТАЛИН —
 β -СИ-НАФТАЛИН И 1,8-ДИНИТРОНАФТАЛИН —
1,5-ДИНИТРОНАФТАЛИН МЕТОДОМ ВЫРАЩИВАНИЯ
МОНОКРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 12 VI 1959)

В 1956—1957 гг. были сформулированы ⁽¹⁾ условия образования твердых растворов органических веществ, в том числе и условия непрерывной растворимости. Целый ряд известных по литературе систем, изученных термографическим методом, противоречит этой теории; было указано, что их диаграммы состояния, вероятно, ошибочны. В нашей лаборатории ведется систематическая работа по установлению правильных диаграмм этих систем.

Установление диаграмм состояния методом выращивания монокристаллов. Как известно ⁽²⁾, недостаточная чувствительность термографического метода особенно сказывается при построении диаграмм состояния органических систем из-за большой склонности органических веществ к переохлаждению и из-за малых тепловых эффектов при фазовых превращениях в них. Нередки случаи, когда кристаллизацию органической эвтектики даже в средней части диаграммы удается вызвать лишь внесением «зародышей» и интенсивным перемешиванием сильно переохлажденного расплава; в областях же, прилегающих к чистым компонентам, часто эвтектика вовсе не кристаллизуется в условиях записи кривых охлаждения. Все это заставило нас искать иные пути проверки описанных в литературе диаграмм состояния, которые явно противоречили высказанной теории.

Разработанный в нашей лаборатории метод определения диаграмм состояния основывается на максимальном приближении условий кристаллизации в расплаве к равновесным ^(3, 4). В термостат с прозрачными стенками погружается кристаллизатор — пробирка, закрытая пробкой, сквозь которую внутрь проходит тонкая заостренная проволока с малой теплопроводностью. На конце ее в кристаллизаторе выращиваются из расплава монокристаллы исходных веществ и их твердых растворов. Большая устойчивость термостата в работе (колебания температуры в нем не превышают 0,05°) и минимальное переохлаждение расплава (на 0,1—0,2°) позволяют в течение 8—10 час. вырастить из 3—4 г взятой смеси несколько достаточно однородных по составу монокристаллов (всего около 10 мг). По точкам плавления этих кристаллов в расплаве (как указывалось, эти точки t_1 на 0,1—0,2° выше температур кристаллизации t_2) строятся кривые ликвидуса; число фаз в системе определяется как визуально (по форме вырастающих кристаллов), так и рентгеноструктурными методами.

Вынутые из расплава кристаллы используются для определения кривых солидуса. Линии солидуса легко устанавливаются микроанализом на процентное содержание в кристаллах какого-либо химического элемента, имеющегося только у одного компонента. Для случаев, когда оба компонента имеют одинаковый химический состав, мы использовали метод, основан-

ный на точном знании кривой ликвидуса. Так как монокристаллы твердого раствора имеют другой процентный состав, чем расплав, из которого они выращены, то плавиться они будут в другом температурном интервале. Если поместить эти кристаллы в запаянный широкий ($D \approx 2$ мм) капилляр и нагревать в термостате, то при температуре t_1 , соответствующей точке ликвидуса для расплава, из которого выращены эти кристаллы, в капилляре появятся первые признаки «разжижения». Повышая температуру настолько медленно, чтобы все время устанавливалось равновесие между жидкой и твердой фазами в капилляре, можно с достаточной точностью зафиксировать температуру t_2 , при которой в жидкости расплавляется последняя «твердая» крупинка. Если теперь из точки пересечения t_2 -горизонталей с известной линией ликвидуса опустить перпендикуляр, то его пересечение с осью абсцисс определит процентный состав взятых кристаллов, а пересечение этого перпендикуляра с t_1 -горизонталью даст нам точку кривой солидуса. Метод был проверен на системах акридин — антрацен и нафталин — β -Cl-нафталин, где кривые солидуса определялись микроаналитически, и дал положительные результаты.

Диаграммы состояния систем нафталин — β -Cl-нафталин и 1,8-динитронафталин — 1,5-динитронафталин. По литературным данным системы нафталин — β -Cl-нафталин (5) и 1,8-динитронафталин — 1,5-динитронафталин (6), изученные авторами термографическим методом, обладают непрерывной растворимостью в твердом состоянии с минимумом (тип III по Розебому). По нашей теории непрерывная растворимость в этих системах невозможна. В табл. 1 приведены результаты изучения системы нафталин — β -Cl-нафталин.

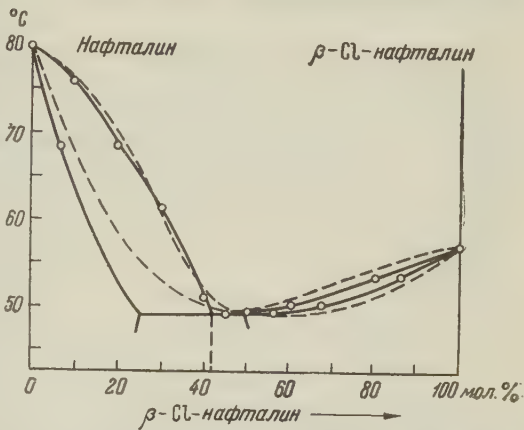


Рис. 1. Диаграмма состояния системы нафталин — β -Cl-нафталин (пунктирная диаграмма построена по литературным данным)

Таблица 1

Состав расплава, мол. %		Т-ра *, °C		Внешняя форма кристаллов	Состав твердой фазы, мол. %	
нафталина	β -Cl-нафталина	t_1	t_2		нафталина	β -Cl-нафталина
100	0	80,0	79,9	Пластины	100	0
90	10	76,2	76,1	То же	—	—
80	20	68,4	68,2	То же	93,49	6,51
70	30	61,9	—	Нарастает булыжка	—	—
60	40	51,2	—	То же	—	—
55	45	49,3	—	То же	—	—
50	50	49,7	49,6	Лепестки	43,9	56,1
40	60	50,3	50,1	То же	32,5	67,5
20	80	53,7	53,6	То же	14,0	86,0
0	100	57,3	57,2	То же	0	100

* t_1 — температура плавления кристаллов в расплаве; t_2 — температура выращивания кристаллов.

Как видно из рис. 1 (где пунктиром изображена диаграмма, описанная ранее ⁽⁵⁾), в системе нафталин — β -Cl-нафталин есть лишь ограниченная растворимость в твердом состоянии (тип V по Розебому). В интервале от 30 до 45% β -Cl-нафталина в смеси не удалось вырастить монокристаллы; по плавлению поликристаллической булki, нарастающей на проволочке, определены здесь лишь точки кривой ликвидуса; по началу «размягчения»

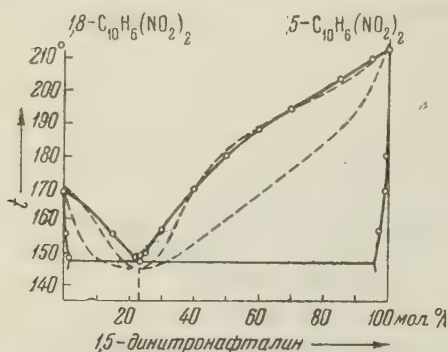


Рис. 2. Диаграмма состояния системы 1,8-динитронафталин — 1,5-динитронафталин (пунктиром изображена диаграмма по литературным данным)

В табл. 2 и на рис. 2 даны результаты нашего исследования системы 1,8-динитронафталин — 1,5-динитронафталин (пунктирная диаграмма построена по данным Паскаля ⁽⁶⁾).

Таблица 2

Состав расплава, мол. %		Т-ра*, °C			Внешняя форма кристаллов
1,8-C ₁₀ H ₆ (NO ₂) ₂	1,5-C ₁₀ H ₆ (NO ₂) ₂	<i>t</i> ₁	<i>t</i> ₂	<i>t</i> ₃	
100,0	0	169,0	168,8	169,0	Ромбики
85,0	15,0	155,9	155,8	168,8	То же
77,9	22,1	148,3	148,2	168,0	То же
76,7	23,3	147,3	147,2	—	Ромбики и иголки
75,0	25,0	149,9	149,8	—	Иголки
70,0	30,0	157,2	157,1	211,4	То же
60,0	40,0	169,9	169,8	212,6	То же
50,0	50,0	180,4	180,3	212,7	То же
40,0	60,0	188,3	188,2	212,7	То же
30,0	70,0	194,9	194,8	212,8	То же
15,0	85,0	204,0	203,9	212,8	То же
5,0	95,0	210,4	210,3	212,9	То же
0	100,0	213,0	212,9	212,9	То же

* *t*₁ — температура плавления кристаллов в расплаве; *t*₂ — температура выращивания кристаллов; *t*₃ — температура конца плавления кристаллов в капилляре.

В этой системе наблюдается также лишь ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии. В отличие от предыдущей системы здесь при всех концентрациях вырастали хорошие монокристаллы ромбовидной (фаза 1,8-динитронафталина) или игольчатой (фаза 1,5-динитронафталина) формы. Экстраполяцией двух кривых ликвидуса получена эвтектическая точка (147,3°; 23,3% 1,5-динитронафталина в расплаве); из расплава эвтектического состава (см. табл. 2) вырастали при температуре 147,2° одновременно

кристаллы в виде ромбиков и иголочек. Линия солидуса установлена путем визуального наблюдения за плавлением вынутых из расплава кристаллов. Протяженность эвтектической линии от 2 до 95% 1,5-динитронафталина в смеси также устанавливалась визуально: появление жидкой фазы при нагревании застывших расплавов указанных концентраций началось при температуре 147,3—147,5°, хотя окончание плавления происходило на кривой ликвидуса.

Отметим, что ромбовидные кристаллы 1,8-динитронафталина и его твердых растворов распадаются при остывании. По оптическим измерениям эти кристаллы можно отнести к моноклинной сингонии; кристаллы же 1,8-динитронафталина, выращенные из спиртового раствора при комнатной температуре, имеют форму прямоугольной призмы и принадлежат к ромбической сингонии. По-видимому, 1,8-динитронафталин имеет две энантиотропные модификации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Китайгородский, ДАН, **113**, № 3, 604 (1957). ² В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, 1947. ³ Р. М. Мясникова, А. И. Китайгородский, Кристаллография, **3**, в. 2, 160 (1958). ⁴ Н. Я. Колосов, Кристаллография, **3**, в. 6, 700 (1958). ⁵ L. Klem, W. Klem, G. Schiemann, Zs. Phys. Chem., **165**, 379 (1933). ⁶ M. Pascal, Bull. Soc. chim. France, **4**, 27, 388 (1920).

Д. П. ТИМОФЕЕВ и И. Т. ЕРАШКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ КИНЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

ПРОНИЦАЕМОСТЬ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С ЧАСТИЧНО ВЫКЛЮЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ ПОР

(Представлено академиком М. М. Дубининым 7 VII 1959)

Активные угли в общем случае имеют три разновидности пор: микропоры, переходные поры и макропоры. Разработанные методы исследования пористой структуры сорбентов (сорбционные методы, ртутная порометрия, электронная микроскопия и др.) позволяют с удовлетворительной точностью определять размеры и объемы каждой группы пор, распределение объема пор

по размерам и до некоторой степени характер взаимосвязи переходных и макропор (электронная микроскопия). Характер связи микропор с другими разновидностями пор в электронномикроскопических исследованиях установить не удается. Вопрос о связи различных разновидностей пор представляет существенный интерес для изучения механизма переноса вещества в пористых сорбентах.

Дубинин, Жук и Заверина (1) исследовали взаимосвязь различных типов пор путем прогрессирующего осаждения на поверхности зерен и в объеме пор угля непористого кристаллического углерода термическим разложением паров бензола при

900°. Изучение адсорбционных свойств полученных образцов углей подтвердило ранее развивавшуюся авторами точку зрения о разветвленной пористой структуре активных углей, согласно которой микропоры являются ответвлениями от переходных пор, а переходные поры — ответвлениями от макропор. Аналогичная схема пористой структуры активных углей принималась в работах Викке (2).

Плаченовым (3) высказано предположение, что микропоры соединяются друг с другом и образуют независимую транспортную систему. К этому выводу автор пришел на основании результатов исследования кинетики сорбции и выходных кривых при работе с углями, крупные поры которых были заполнены ртутью. Эти две работы (1, 3), в сущности, исчерпывают все попытки экспериментального обоснования взаимосвязи различных типов пор и в то же время не приводят к вполне согласным результатам.

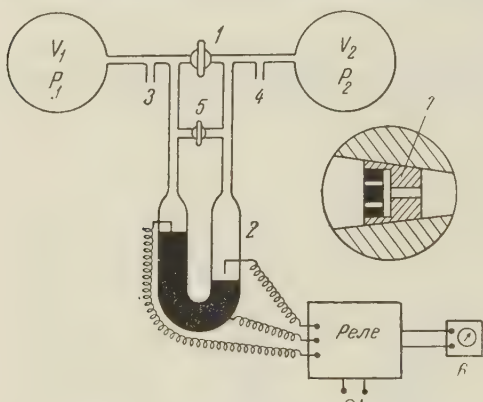


Рис. 1. Схема прибора: 1 — кран с зернами угля; 2 — дифференциальный манометр; 3, 4 — отводы к манометрической части и к вакуумному насосу; 5 — кран; 6 — секундомер; 7 — металлическая шлифованная вставка в отверстие крана

В целях дальнейшего исследования этого вопроса нами была измерена проницаемость активных углей с частично выключенным объемом пор. Сущность методики заключалась в следующем. Вначале определялась проницаемость угля по несорбирующемуся газу — гелию. Затем на угле адсорбировались пары пропилового спирта при равновесном давлении, отвечающем заполнению объема микропор по Дубинину (⁴), заполнение микропор происходит при относительном давлении паров бензола $p/p_s = 0,17$; соответственное давление паров пропилового спирта составляет $p/p_s = 0,22$, и снова определялась проницаемость угля. Таким же образом проводился опыт с заполненным при давлении насыщенного пара объемом переходных пор. В последних двух случаях во избежание десорбции спирта из угля, проницаемость определялась не с чистым гелием, а со смесью гелия с парами спирта соответствующей концентрации.

Основная часть установки, на которой производились опыты, изображена на рис. 1. Емкости V_1 и V_2 соединены через специальный кран 1, в который помещалось одно или несколько зерен угля. Схема устройства крана и способ крепления зерен показаны на рис. 1. В качестве замазки для герметизации крепления зерен применялись: пичцин, сплав Вуда или парафин. При открытых кранах 1 и 5 система откачивалась до высокого вакуума, затем краны перекрывались и в емкостях V_1 и V_2 создавалось рабочее давление газа p_1 и p_2 . Начальная разность давлений составляла 60 мм рт. ст. После подготовки прибора к опыту кран 1 открывался и газ пере-

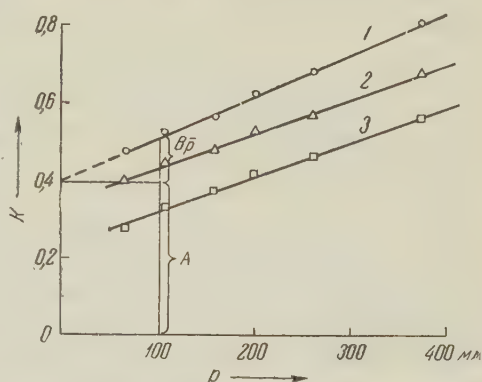


Рис. 2. Проницаемость угля I по гелию: 1 — исходный уголь; 2 — с заполненным объемом микропор; 3 — с заполненным объемом микро- и переходных пор

Таблица 1

Краткая характеристика углей

Угли	Объемы пор, см ³ /г			Диаметр гранул, мм	Длина гранул, мм
	микро	переходных	макро		
I	0,33	0,10	0,25	3	5—6
II	0,38	0,05	0,31	1,6	3—3,5

текал через зерно из одной емкости в другую. Как только разность давлений уменьшалась до 40 мм рт. ст., автоматически выключался секундомер и отмечалось время опыта. Проницаемость угля вычислялась по формуле

$$K = \frac{V'_1 V'_2}{(V'_1 + V'_2) t} \cdot \frac{l}{F} \ln \frac{p_1^0 - p_2^0}{p_1 - p_2}, \quad (1)$$

где V'_1 и V'_2 — объемы системы с учетом поправок на изменение объема манометрах, p_1^0 и p_2^0 — начальные давления газа, p_1 и p_2 — давления газа времени t , l и F — длина и площадь сечения гранул угля.

Опыты проводились с гранулированными углями, полученными в лабораторных условиях парогозовым методом из каменного угля и лесохимической смолы. Краткая характеристика углей дана в табл. 1.

Опыты проводились при температуре 20°. Результаты опытов приведены на рис. 2 и 3 в виде зависимости проницаемости от среднего давления

$$\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

Как видно из рис. 2 и 3, проницаемость снижается при заполнении объема микро- и переходных пор. Аналогичная картина наблюдалась во всех опытах, причем величина снижения проницаемости для разных зерен несколько колебалась из-за неоднородности зерен угля. Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Адзуми⁽⁵⁾:

$$K = A + B\bar{p} \quad (2)$$

где A и B — константы, зависящие от структуры сорбента и от природы газа. Слагаемые A и $B\bar{p}$ можно рассматривать как доли проницаемости для молекулярного и вязкостного потока.

В активном угле имеются поры различных размеров и в широком интервале давлений имеет место одновременно и молекулярное и вязкое течение.

Наиболее вероятные радиусы микро-, переходных и макропор, по дан-

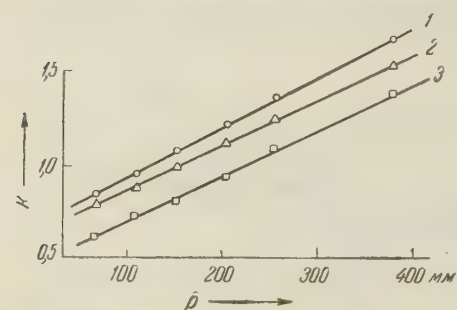


Рис. 3. Проницаемость угля II по гелию: 1 — исходный уголь; 2 — с заполненным объемом микропор; 3 — с заполненным объемом микропор и переходных пор

ым Дубинина⁽⁴⁾, оцениваются величинами $r_{\text{ми}} = 8,10^{-8}$ см, $r_{\text{п}} = 4,10^{-7} — 2 \cdot 10^{-6}$ см и $r_{\text{ма}} = 2 \cdot 10^{-4} — 5 \cdot 10^{-5}$ см. Длина свободного пробега молекул гелия при давлениях, при которых производились опыты, составляла $\Lambda = 2,6 \cdot 10^{-5} — 1,2 \cdot 10^{-4}$ см. Следовательно, в микропорах и переходных порах поток был молекулярным, в крупных макропорах — вязким. Если допустить, что поры различных групп не связаны друг с другом, имеют форму цилиндрических капилляров и одинаковы в пределах одной группы, то, как нетрудно подсчитать, пользуясь уравнениями Гагена-Пуазейля и Кнудсена, проницаемость для вязкого течения $B\bar{p}$, например при среднем давлении $\bar{p} = 100$ мм, в десятки раз превышает величину A , в то же время из приведенных графиков видно, что A больше, чем $B\bar{p}$. Отсюда следует, что микропоры и переходные поры не составляют независимую транспортную систему. Учет нецилиндрической формы капилляров, их извилистости, а также других поправок не изменяет сделанного вывода. Заметное понижение проницаемости углей с заполненным объемом микропор и переходных пор можно объяснить только тем, что в угле имеются макропоры, которые соединены между собой через микропоры, и имеются макропоры, которые соединены через переходные поры.

Далее, если молекулярное течение ограничивалось бы только микро- и переходной пористостью, то при их объемном заполнении можно было бы ожидать, что A станет практически равной нулю. Но этого нет на опыте. Следовательно, остается допустить, что в некоторой части макропор меньших размеров поток газа также был молекулярным. Эти поры по тем же соображениям, которые были изложены выше, могут быть только соединяющими звеньями для более крупных макропор. Таким образом, в исследованных образцах активных углей одновременно представлено несколько вариантов связи различных пор между собой.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, Г. С. Жук, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 31, 1126 (1957).
² E. Wicke, Koll. Zs., 93, 129 (1940). ³ Т. Г. Плаченков, Сообщ. на научн.-технич. конф. по сорбентам, Л., 1957. ⁴ М. М. Дубинин, Усп. хим., 24, 3 (1955). ⁵ A. Adzumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 304 (1937).

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

ВЛИЯНИЕ СОЗРЕВАНИЯ И СТАРЕНИЯ ГЕЛЕЙ НАФТЕНАТА
АЛЮМИНИЯ НА ИХ УПРУГУЮ ОТДАЧУ, СДВИГОВУЮ
ПРОЧНОСТЬ, ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ И СТРУКТУРУ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 19 VI 1959)

Для выяснения природы студней и гелей и их реологических особенностей большой интерес представляют изменения величин максимальных высокоэластических деформаций (наибольшей упругой отдачи), прочности структуры и времени релаксации деформации в процессе постепенного созревания и старения гелей алюминиевых мыл. Этим стадиям предшествует набухание зерен мыла и его частичное растворение.

Исследование проводилось с малоконцентрированными гелями, в которых созревание и старение идут особенно быстро и ярко. Порошок мыла нафтенат алюминия, партия № 24) растирался в ступке до размера зерен 0,5 мм и меньше, всыпался в декалин и перемешивался до момента «схватывания», т. е. образования сплошной структуры по всему объему растворителя. Полужидкая масса заливалась в цилиндр эласторелаксометра (1), и через час снимались первые кривые зависимости упругой отдачи ϵ_e и напряжения сдвига P от заданной деформации ϵ при $\dot{\epsilon} \approx 100 \text{ сек}^{-1}$. Для того чтобы снятие всей кривой занимало мало времени (20 — 30 мин.), по сравнению с довольно быстрым процессом созревания, замеры ϵ_e при каждой новой ϵ выполнялись через интервалы в 1 мин., несмотря на то что этого времени было недостаточно для полного тиксотропного восстановления структуры, определяющей величину P . На величины ϵ_e это практически не влияло (2).

В процессе созревания и старения системы наблюдается весьма характерное изменение формы кривых $\epsilon_e(\epsilon)$ и $P(\epsilon)$, которые для 2% геля нафтената показаны на рис. 1 а, б. В начале созревания кривые $\epsilon_e(\epsilon)$ имеют резкий излом в точке $\epsilon = \epsilon_L$, соответствующей концу соотношения $\epsilon_e = \epsilon$, за которым величина ϵ_e остается практически постоянной при повышении ϵ .

При дальнейшем созревании системы кривые $\epsilon_e(\epsilon)$ за точками $\epsilon = \epsilon_L$ сдвигаются в сторону больших ϵ постепенно отклоняются от прямой $\epsilon_e = \epsilon$ и проходят через все более и более отчетливый максимум $\epsilon_{e \text{ макс}}$, соответствующий $\epsilon = \epsilon_m$ (3).

Кривые $P(\epsilon)$ в начале созревания имеют отчетливый максимум $P = P_r^*$, совпадающий по положению с точкой $\epsilon = \epsilon_L$, но при дальнейшем старении максимум P , лежащий при $\epsilon = \epsilon_r$, сдвигается к большим ϵ и приближается к $\epsilon = \epsilon_m$, однако при весьма больших $\tau_{\text{стар}}$ он вновь оказывается при $\epsilon_r < \epsilon_m$.

На рис. 2 показаны кривые релаксации деформации $\lg \epsilon_e = f(\tau_{\text{выд}})$ для разных $\tau_{\text{стар}}$ 2% геля нафтената, построенные в виде кривых $\lg \theta_e = f(\tau_{\text{выд}})$, где $\epsilon_e = \frac{2\theta_e R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$, относящиеся к $\epsilon_e = \epsilon = 9,6; 20,3$ и $28,7$

средние значения для каждой кривой). Все эти $\epsilon_e < \epsilon_L$, отвечают соотношению $\epsilon_e = \epsilon$. Кривые состоят из двух участков: начального, более

* Вследствие частичного разрушения структуры значение P_r в данном методе несколько занижено и отвечающая ему $\epsilon = \epsilon_r$ сдвинута к меньшим ϵ , совпадающим с ϵ_L .

или менее круто спадающего, и линейного. Наклон кривой $-\frac{d\tau}{d \ln \epsilon_e}$ в каждой точке дает время релаксации $\vartheta^e = f(\epsilon_e, \epsilon)$. Из кривых для $\epsilon = 20,9$ и $28,7$ следует, что при малых $\tau_{\text{стар}}$ крутизна обоих участков кривой в течение старения убывает, но вскоре наклон линейного участка начинает возрастать. Отсюда следует, что число сравнительно коротких элементов структуры, определяющих ϑ^e при малых ϵ_e при старении убывает, число же более длинных элементов структуры возрастает. При очень длительном старении наклон обеих частей кривой непрерывно возрастает и ϑ^e уменьшается при всех ϵ на всем протяжении кривой, следовательно при длительном старении убывает общее число связей в системе.

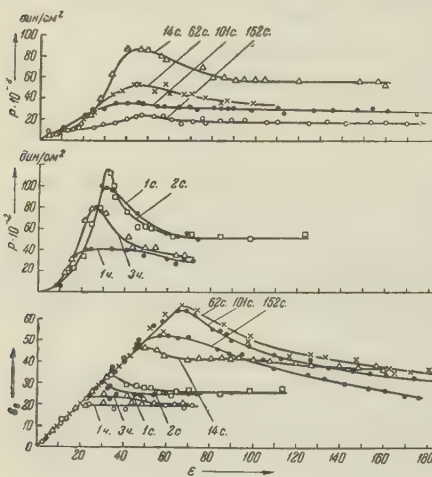


Рис. 1

мумов $(\epsilon_e)_{\text{макс}}$ и $(P_r)_{\text{макс}}$ не имеет значение через $0,3-4$ суток геля отдача продолжает еще долго нарастать и проходит через максимум лишь на 1, 7 и 62 сутки. Чем протекает созревание и старение. Можно было предположить, что снижение ϵ_e макс за максимумом $(\epsilon_e)_{\text{макс}}$ только кажущееся, связанное с более легкой релаксацией в течение деформирования системы. Однако кривые ϵ_e макс $(\tau_{\text{стар}})$ и P_r $(\tau_{\text{стар}})$ для 1% геля, полученные при $\epsilon = 711 \text{ сек}^{-1}$, совпадают по положению максимумов ($\tau_{\text{стар}} = 1$ сутки) с кривыми, полученными при $\epsilon \approx 100 \text{ сек}^{-1}$. Следовательно, максимумы на кривых старения действительно связаны с изменениями структуры системы и отражают предельную деформируемость ее элементов.

Типичные свойства текучих гелей нафтенатов алюминия обусловлены сетчатой структурой (4). Число контактов и прочных узлов сетки, длина и гибкость промежуточных участков цепи, а также вязкость растворителя и присутствие других веществ определяют высокоэластические свойства, прочность, вязкость и тиксотропию системы.

Горизонтальность кривой $\epsilon_e(\epsilon)$ за точкой ϵ_L , в начальной стадии созревания геля, показывает, что в системе имеется часть практически сра-

на рис. 3 показаны кривые $\vartheta^e(\tau_{\text{стар}})$ для ϑ^e , вычисленных по линейным участкам кривых рис. 2. Максимум ϑ^e лежит при $\tau_{\text{стар}} = 4$ суткам, что соответствует положению максимума кривой $P_r(\tau_{\text{стар}})$ (см. ниже).

На рис. 4 показаны кривые изменения максимальной упругой отдачи $\epsilon_{e\text{макс}}$ и прочности P_r от $\tau_{\text{стар}}$ для 1%; 1,5% и 2% гелей нафтената. Все кривые проходят в свою очередь через максимум, однако положения максимумов совпадают. Прочность имеет наибольшее значение и далее снижается, тогда как упругая отдача продолжает еще долго нарастать и проходит через максимум выше концентрации геля, тем медленнее

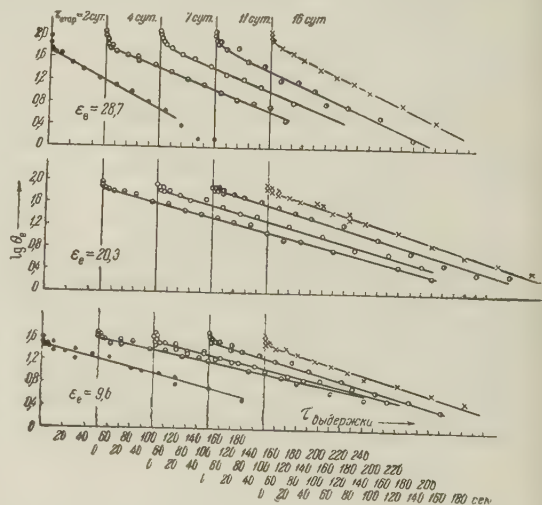


Рис. 2

ву восстанавливающейся структуры, определяющей $\varepsilon_{el} = \varepsilon_L$ в интервале $\varepsilon > \varepsilon_L$. Такая коллоидная система при заданной $\dot{\varepsilon} \approx 100 \text{ сек.}^{-1}$ ведет себя подобно твердо-пластическому телу, в котором за пределом упругости упругая деформация сохраняется постоянной. Ее свойства обусловлены, вероятно, наличием сравнительно компактных, быстро слипающихся частиц, но достаточно медленно релаксирующих за время деформации, которое протекает до достижения заданной ε в интервале $\varepsilon > \varepsilon_L$. По мере созревания системы, являющегося следствием сольватации радикалов органических (нафтеновых) кислот, происходит микронабухание частиц и их постепенное разветвление. Появляется все большее и большее число длинных тонких гибких, весьма подвижных, быстро релаксирующих элементов структуры. Система приобретает все более и более отчетливо выраженные свойства эластично-жидкопластичного тела. Наличие в этом случае отчетливого максимума $\varepsilon_{e \text{ макс}}$ на кривой $\varepsilon_e(\varepsilon)$ объясняется тем, что при прохождении системы через ε_m , сопровождающемся разрывом сравнительно длинных элементов структуры, эти элементы структуры успевают быстро сократиться в течение продолжающегося деформирования за максимумом ε_m . Следовательно, при переходе к стационарному течению в такой системе частицы приобретают более свернутую форму, чем в момент ε_m при разрыве структуры (если $\dot{\varepsilon}$ не слишком велика).

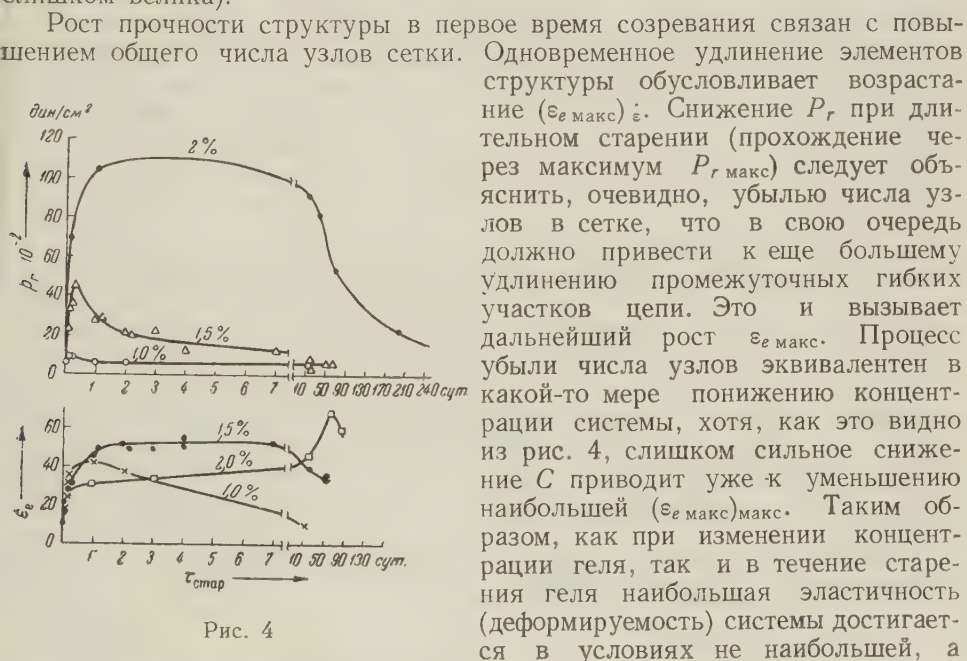


Рис. 3

Рост прочности структуры в первое время созревания связан с повышением общего числа узлов сетки. Одновременное удлинение элементов структуры обуславливает возрастание $(\varepsilon_{e \text{ макс}})_{\dot{\varepsilon}}$. Снижение P_r при длительном старении (прохождение через максимум $P_{r \text{ макс}}$) следует объяснить, очевидно, убылью числа узлов в сетке, что в свою очередь должно привести к еще большему удлинению промежуточных гибких участков цепи. Это и вызывает дальнейший рост $\varepsilon_{e \text{ макс}}$. Процесс убыли числа узлов эквивалентен в какой-то мере понижению концентрации системы, хотя, как это видно из рис. 4, слишком сильное снижение C приводит уже к уменьшению наибольшей $(\varepsilon_{e \text{ макс}})_{\text{макс}}$. Таким образом, как при изменении концентрации геля, так и в течение старения геля наибольшая эластичность (деформируемость) системы достигается в условиях не наибольшей, а

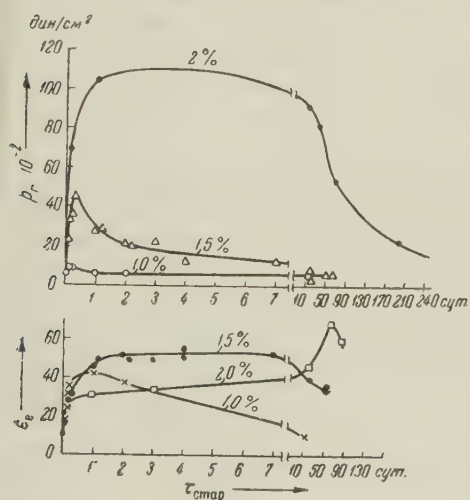


Рис. 4

сравнительно малой прочности структуры, отвечающей наиболее длинным участкам цепей между узлами, и не слишком большой концентрации узлов.

Учитывая прежние данные ^(2,4), можно заключить, что полные кривые $\varepsilon_{e \text{ макс}}(C)$ и $\varepsilon_{r \text{ макс}}(C)$ проходят через максимумы, лежащие при сравнительно малых C , отвечающих рыхлой сетке.

Снижение $\varepsilon_{e \text{ макс}}$ и $\varepsilon_{r \text{ макс}}$ в области концентраций более высоких, чем $C_{\text{макс}}$ максимума кривой $(\varepsilon_{e \text{ макс}})_{\text{макс}} = f(C)$, объясняется укорочением промежуточных цепей, вследствие сильного возрастания числа узлов и переплетений.

Спадание же $\epsilon_{e \text{ макс}}$ и ϵ_{rm} от соответствующих максимумов при уменьшении C следует отнести к слишком сильной убыли числа узлов и переплетений, играющих роль опорных точек растягиваемых цепей. В этом случае частицы, оставаясь изолированными, вероятно, соскальзывают друг по другу уже в слабо растянутом состоянии, и даже сильное повышение скорости деформации не приводит к очень большим $\epsilon_{e \text{ макс}}$. В таких малоконцентрированных роеподобных системах частицы, очевидно, могут быть вытянуты (при очень больших скоростях) в стационарном потоке, т. е. чисто гидродинамическим путем, однако такая деформация частиц не будет обеспечивать упругой деформации системы, так как частицы не связаны между собой. При повышении C клубкообразные молекулы начинают все более и более проникать друг в друга и увеличивать число точек опоры (узлов, переплетений), т. е. начинает образовываться более или менее устойчивая сетка, способная давать большие обратимые деформации в начальной стадии деформации (уменьшающиеся при переходе к стационарному течению).

Малые значения $(\epsilon_{e \text{ макс}})_{\text{макс}}$ в интервале малых C для алюминиевого мыла можно было бы отнести и к концентрационной деполимеризации цепеобразной частицы, т. е. к уменьшению длины цепи, подобно принятому Мак-Беном и Уоркингом уменьшению молекулярного веса из данных по осмотическому давлению лаурата алюминия ⁽⁵⁾. Этот фактор, однако, не мог бы играть роли в растворах полимеров с химически прочными связями в цепи.

Обратимая деполимеризация в гелях алюминиевого мыла могла бы идти за счет разрыва слабых координационных связей $\text{Al} \dots \text{O} - \text{Al}$, которые, по нашим предположениям, имеются в цепи наряду с прочными ковалентными связями $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$.

Уменьшение $\epsilon_{e \text{ макс}}$ при длительном старении, вероятно, связано с кристаллизацией и выделением $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁽⁶⁾ как из имеющихся зародышей $\text{Al}(\text{OH})_3$, возникших при осаждении алюминиевого мыла, так и из $\text{Al}(\text{OH})_3$, образующейся в результате распада цепи мыла, например за счет перескока атома водорода от гидроксила к радикалу кислоты и образования прочной ковалентной связи из координационной связи $\text{Al} \dots \dots \text{O} - \text{H} \rightarrow \text{Al} - \text{O} - \text{H} + \text{R} \cdot$.

Цепям нафтената алюминия в гелях в маловязком растворителе (декалин) свойственна весьма большая гибкость, обуславливающая очень быстрое развитие или исчезновение большой высокоэластической деформации ϵ_e , что указывает на свободу пространственного движения цепей в геле и на наличие одновалентных связей в цепи, обеспечивающих легкое вращение сегментов. Предложенная в последнее время ⁽⁷⁾ структура цепи, в которой атомы кислорода карбоксильной группы координируются не около своего, а около соседнего атома алюминия, маловероятна, она приводит к жесткой цепи. Более приемлемой представляется модель Грея ⁽⁸⁾.

В заключение автор приносит глубокую благодарность Л. С. Мещеряковой за выполнение измерений.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
2 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Трапезников, Колл. журн., **21**, 108 (1959). ² А. А. Трапезников, Колл. журн., **20**, 476 (1958). ³ А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина, ДАН, **111**, 380 (1956). ⁴ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, **81**, 1101 (1951); **82**, 97 (1952); В. А. Федотова, А. А. Трапезников, **120**, 841 (1958). ⁵ J. W. McBain, E. B. Working, J. Phys. and Coll. Chem., **51**, 974, 1947. ⁶ Г. В. Белугина, А. А. Трапезников, Колл. журн., **20**, 3 (1958). ⁷ W. O. Ludke, S. E. Wiberley et al., J. Phys. Chem., **59**, 222 (1955). ⁸ V. R. Gray, Trans. Farad. Soc., **42** B, 196 (1946).

К. И. САКОДЫНСКИЙ и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЖАВОРОНКОВ

ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ВОДОЙ И ИЗОАМИЛТИОЛОМ

Влияние излучения на водородный обмен исследовалось пока лишь в немногих работах. Так, Бадвел и Дайн ⁽¹⁾, изучая изотопный обмен между водой и водородом в газовой фазе под действием излучения, нашли, что скорость обмена значительно возрастает и коэффициент распределения становится равным единице. Однако неясно, вызвано ли это тем, что в поле излучения реакция протекает по атомному механизму, или тем, что изменяется сам характер равновесного распределения дейтерия. Варшавский, Карпов и другие ⁽²⁾ обнаружили водородный обмен в гетерогенной системе газообразный дейтерий — твердый полимер. В отсутствие излучения такой обмен не происходит совсем.

Нами исследовано влияние γ -излучения на изотопный обмен между водой и изоамилтиолом в гетерогенной системе жидкость — жидкость. Отмеренные количества воды, обогащенной по дейтерию до 3—5% (около 1 г), и изоамилтиола (4—5 г), загружались в ампулы. Ампулы помещались в поле кобальтового источника γ -излучения таким образом, что интенсивность излучения составляла в одном случае 90 г/сек, в другом 180 г/сек. Сразу после облучения ампулу вскрывали и ее содержимое переносили в делительную воронку. После непродолжительного отстаивания слой воды сливали и подвергали предварительной очистке перегонкой для освобождения от следов тиола. Далее пробу воды подвергали обычной очистке перед изотопным анализом: пробу испаряли, пары воды в токе кислорода пропускали через раскаленную до 700°C окись меди, а после конденсации пробу воды подвергали микроперегонке под вакуумом. Для определения изотопного состава воды использовался капельный метод анализа ⁽³⁾. Степень обмена рассчитывалась по формуле:

$$F = \left(1 - \frac{X_0 - X_\tau}{X_0 - X_\infty} \right) 100\%,$$

где X_0 — концентрация дейтерия в исходной воде, X_τ — концентрация дейтерия в воде через τ часов после начала опыта по обмену, X_∞ — расчетно-равновесная концентрация дейтерия в воде для данных условий опыта.

Все концентрации выражены в молярных процентах. Концентрация X_∞ вычислялась по данным опыта при помощи следующей формулы, выведенной из выражения для коэффициента равновесного распределения дейтерия ⁽⁴⁾:

$$X_\infty = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A},$$

$$A = 2 \lambda (\alpha - 1),$$

$$B = 1 + 2 \alpha \lambda + y_0(\alpha - 1) + A X_0,$$

$$C = d y_0 + 2 \alpha \lambda X_0,$$

где λ — молярное отношение количеств обменивающихся воды и изоамилтиола, α — коэффициент равновесного распределения между водой и изоамилтиолом, равный согласно ⁽⁵⁾, 2,14, y_0 — концентрация дейтерия в исходном изоамилтиоле.

Условия и результаты опытов по изучению кинетики изотопного обмена с облучением и без облучения приведены в табл. 1. Влияние γ -излучения

Таблица 1

Результаты опытов по влиянию γ -излучения на скорость водородного обмена

Время облучения τ , час	Молярное отношение количеств воды и тиола λ	Исходная концентрация D в H_2O X_0 , мол. %	Концентрация D в H_2O после облучения X_τ , мол. %	Расчетно-равновесная концентрация D X_∞ , мол. %	Степень обмена F , %
Без облучения					
2	0,9655	4,37	4,25	3,51	14
6	1,3098	4,37	4,12	3,70	37
48	1,0278	4,57	3,91	3,72	78
Интенсивность излучения 90 г/сек					
0,5	0,9244	4,61	4,48	3,67	14
1	0,9660	4,57	4,29	3,67	31
1	1,2645	5,39	5,11	4,53	32
2	0,9647	4,57	4,25	3,67	35
2	0,6375	3,94	3,53	2,88	39
3	1,0093	3,94	3,55	3,19	52
4	1,0558	4,57	3,97	3,73	70
6	0,9427	4,57	3,91	3,66	72
12	0,8520	4,61	3,78	3,61	83
22	1,1389	5,39	4,58	4,46	87
24	1,3863	3,94	3,40	3,37	95
34	0,8073	4,57	3,52	3,54	102
Интенсивность излучения 180 г/сек					
0,5	0,9632	4,57	4,29	3,67	31
2	0,9515	4,57	4,10	3,66	52
6	0,9506	4,57	3,83	3,66	81
12	1,0263	4,57	3,90	3,75	83

на скорость изотопного обмена между водой и изоамилтиолом показано на рис. 1. Приведенные данные свидетельствуют о том, что γ -излучение заметно ускоряет изотопный обмен, причем наиболее значительное ускорение получается в начальный период. Под действием γ -излучения в данном случае характер самого распределения дейтерия не изменяется.

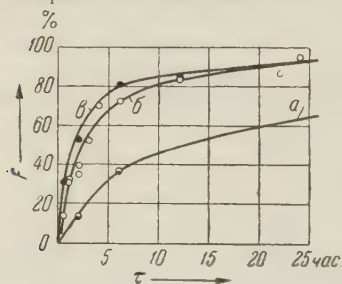


Рис. 1. Влияние γ -излучения на скорость изотопного обмена между водой и изоамилтиолом: а — без облучения, б — интенсивность облучения 90 г/сек., в — интенсивность облучения 180 г/сек.

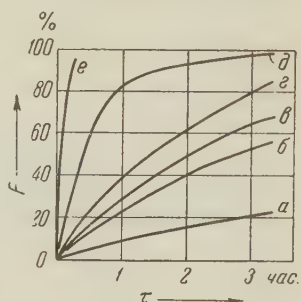
Найдено, что излучение ускоряет обмен водорода лишь в группе S — H. (Для проверки этого одновременно ставились опыты по влиянию γ -излучения на изотопный обмен между водой и изопентаном, с той же продолжительностью облучения. Ни в одном случае не было замечено изменение изотопного состава воды). Поскольку обмен не превышал 100%, это свидетельствует о том, что под действием γ -излучения не происходит перераспределения дейтерия внутри молекулы изоамилтиола. Под действием излучения наряду с изотопным обменом происходило частичное образование дисульфидов, что обнаруживалось по значи-

тельному увеличению продуктов осмоления при последующей перегонке изоамилтиола.

Объяснение обнаруженного ускорения изотопного обмена под действием γ -излучения за счет исключительно ионизационных эффектов (радиолиз воды и изоамилтиола с последующим обменом ионов водорода) в данном случае не является исчерпывающим. Реакция обмена между водой и изоамилтиолом проходит в условиях наличия двух несмешивающихся фаз, причем взаимная растворимость воды и изоамилтиола невелика (⁶). Ряд данных свидетельствует о том, что процесс изотопного обмена конт-

полируется диффузионными факторами. Так, на скорость достижения равновесного состояния реакции изотопного обмена заметно влияет изменение условий перемешивания; характер влияния температуры на скорость достижения равновесия реакции обмена типично диффузионный: энергия активации процесса обмена, проводимого в сопоставимых условиях относи-

Рис. 2. Влияние условий перемешивания и температуры на скорость изотопного обмена между водой и изоамилиолом: *а* — без перемешивания, *б* — перемешивание встряхиванием с частотой 100 качаний в мин., *в* — перемешивание мешалкой на 250 об/мин., *г* — перемешивание встряхиванием с частотой 136 качаний в мин., *д* — перемешивание встряхиванием с частотой 136 качаний в мин. при 80°, *е* — перемешивание ультразвуком



тельно равной поверхности межфазового контакта, оказалась равной 4,2 ккал/моль. На рис. 2 приведены данные о влиянии перемешивания и температуры на скорость изотопного обмена. Наконец, проведенное нами ⁽⁴⁾ измерение скорости изотопного обмена между водой и изоамилиолом в условиях снятия диффузионных сопротивлений за счет использования инертного растворителя показало, что скорость реакции изотопного обмена достаточно велика, как это и предполагал А. И. Бродский ⁽⁷⁾.

Сопоставление данных по ускорению изотопного обмена между водой и изоамилиолом под действием γ -излучения с отмеченными данными о протекании этой реакции в диффузионной области свидетельствует о том, что γ -излучение может оказывать воздействие на протекание диффузионных процессов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
25 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Bardwell, P. Dупе, Canad. J. Chem., 35, 82 (1957). Р. Нартеск, Nucleonics, 4, № 9, 37 (1956). ² Я. М. Варшавский, Г. Я. Васильев и др., ДАН, 118, 15 (1958). ³ А. И. Шатенштейн и др., Изотопный анализ воды, Изд. АН СССР, 1957. ⁴ К. И. Сакодынский, Н. М. Жаворонков, Научн. докл. высш. шк., Хим. и хим. технол., 2, № 2, 256 (1959). ⁵ К. И. Сакодынский, С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков, ДАН, 121, № 4, 681 (1958). ⁶ К. И. Сакодынский, С. И. Бабков, Хим. наука и пром., 4, № 1, 135 (1959). ⁷ А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 1, 3. Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 13.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

СУ ВЭЙ-ХАН, А. М. БРОДСКИЙ
и член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ

ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ КОНТАКТНЫЙ КРЕКИНГ СМОЛЫ ФУШУНЬСКИХ СЛАНЦЕВ

В настоящем сообщении излагаются данные по новому методу переработки остатков из сланцевой смолы путем высокоскоростного крекинга. В качестве сырья был взят тяжелый остаток, полученный при вакуумной разгонке фушуньской сланцевой смолы. Опыты были проведены на укрупненной лабораторной установке, описанной в работах (1, 2).

Приводим физико-химическую характеристику остатка фушуньской сланцевой смолы: d_4^{20} 0,9658; т. заст. 47°; фракционный состав (в весовых процентах): 350 — 400° 3,4; 400 — 450° 25,9; 450°—500 35,8; > 500° 34,9; элементарный состав (вес. %): С 85,95; Н 11,84; N 1,25; S 0,61; О 0,35. Содержание парафина 22,4; коксуемость 5,6; асфальтены 8,0 вес. %.

Оптимальный режим крекинга при рециркуляции фракций, выкипающих выше 200°. Подогрев сырья производился до 250°, температура теплоносителя на входе в реактор 880—900°, на выходе из реактора 680—700°, время контакта 0,04 сек. Расход водяного пара был 10% вес. от сырья.

Таблица 1

Материальный баланс высокоскоростного крекинга тяжелого остатка сланцевой смолы при рециркуляции фракций, выкипающих выше 200° (в весовых процентах)

Взято	На загрузку	Получено	На загрузку	На сырье
Остаток сланцевой смолы	50	Газ, включая С ₄ Фр. С ₅ Фр. С ₆ —200°	23,1 2,2 17,7	49,1 4,7 37,8
Рисайкл, выкипающий выше 200°	50	Рисайкл, выкипающий выше 200° Кокс и потери	53,0 4,0	— 8,4
Итого	100		100	100

Материальный баланс высокоскоростного крекинга остатка сланцевой смолы приведен в табл. 1. При этом имеется в виду, что газообразные продукты и фракция С₅ могут быть использованы в качестве сырья для химической промышленности, а бензиновая фракция может быть переработана каталитическими методами для получения моторного бензина или для выделения чистых ароматических углеводородов.

Анализ многочисленных литературных материалов по крекингу сланцевой смолы показывает, что наибольший достигнутый выход товарных

продуктов составляет около 25 % легких углеводородов, около 30—35 % кокса и 35 % топливного газа ⁽³⁾. В связи с этим приобретают особый интерес полученные нами результаты, из которых следует, что при высокоскоростном крекинге тяжелого остатка из сланцевой смолы выходы высоконепредельных газов и бензиновой фракции C_5 — 200° составляют 49 % и 42 % соответственно.

Т а б л и ц а 2

Газы	Содержание, вес. %		Газы	Содержание, вес. %	
	к сумме пред. и непред.	к сырью		к сумме пред. и непред.	к сырью
H ₂	0,39	0,19	C ₂ H ₄	26,26	12,90
CH ₄	13,46	6,61	C ₃ H ₆	26,40	12,96
C ₂ H ₆	12,58	6,18	изо-C ₄ H ₈	2,02	0,99
C ₃ H ₈	2,74	1,35	α-C ₄ H ₈	7,54	3,70
C ₄ H ₁₀	0,68	0,33	β-C ₄ H ₈	3,32	1,63
			C ₄ H ₆	4,61	2,26
C _n H _{2n+2}	29,85	14,66	C _n H _{2n} + C ₄ H ₆	70,15	34,44

Приводим состав фракции C_5 (в вес. %):

Изопентан, 3-метилбутен-1	1,52	Пентен-2-транс	8,14
n-пентан	1,50	Пентен-2-цис	4,50
Пентен-1	32,62	Циклопентан, пиперилен-транс	9,69
2-Метилбутен-1	8,55	Циклопентен	4,45
2-Метилбутен-2	4,75	Пиперилен-цис	14,38
Изопрен	9,90		
		ΣC ₅	100,00

Газообразные продукты и фракция C_5 были проанализированы хроматографическим методом ⁽⁴⁾. Полученный газ содержит ~70 % непредельных углеводородов, в том числе 26 % этилена и 26 % пропилена. Газообразные продукты высокоскоростного крекинга остатка сланцевой смолы выгодно отличаются по содержанию непредельных углеводородов от газов других методов переработки сланцевой смолы. Состав газа указан в табл. 2.

Фракция C_5 в основном состоит из непредельных углеводородов, при этом во фракции C_5 содержится 10 % изопрена, а сумма 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2 составляет около 13 %. После каталитического дегидрирования последних углеводородов может быть получено дополнительно около 10 % изопрена. Это означает, что из фракций C_5 высокоскоростного крекинга остатка сланцевой смолы можно получить до 20 % изопрена. Полученная бензиновая фракция содержит большое количество ароматических и непредельных углеводородов, а также сернистых и азотистых соединений. Физико-химическая характеристика и химический состав приведены в табл. 3 и 4.

Т а б л и ц а 3

Физико-химическая характеристика

	Исходная бенз. фракция	Бенз. фракция после промывки 30% H ₂ SO ₄
d_4^{20}	0,7856	0,7728
n_D^{20}	1,4449	1,4444
Сульфлируемость	98,5	98
Йодное число	185	184
Элем. состав, %		
C	87,2	86,7
H	11,7	12,5
N	0,5	0,2
S	0,5	0,4

Химический состав

Фракция	Выход, %	Содержание, %			
		парафины и нафтенy	алифат. непред.	циклическ. непред.	ароматич. углеводороды
До 60°	10,6	0	84,1	15,9	0
60—95°	35,2	0	42,6	19,4	39
95—122°	15,1	0	34,0	19,1	45,9
122—150°	12,4	1,5	39,2	11,7	47,6
150—175°	14,7	1,5	37,6	14,8	46,1
175—200°	12,0	1	42,8	11,2	45

Фракционный состав

Содержание, %	Н. кип.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	97	К. кип.
Т-ра, °С	44	63	71	82	92	112	125	140	155	182	209	209

Бензиновый дистиллат может быть использован, с одной стороны, для получения моторного бензина, а с другой — для выделения низших ароматических углеводородов. С целью получения моторного бензина фракция 40—200° подвергалась, после отмычки фенолов и азотистых соединений, облагораживанию на синтетическом алюмосиликатном катализаторе. Условия опытов, материальный баланс и характеристики полученного бензина приведены в табл. 5.

Таблица 5

	I вариант	II вариант
Температура, °С	350	350
Давление	Норм.	Норм.
Индекс активности катализатора	35	35
Объемная скорость	0,25	0,5
Получено, %:		
бензин	71,0	77,3
полимеры	6,7	7,2
кокс	10,4	8,8
газ и потери	11,9	6,7
Химический состав бензина, %:		
ароматические	45,5	43
непредельные	16	22
парафины	38,5	35
нафтенy		
сера	0,17	0,26

Полученный после очистки бензин может быть использован в качестве компонента моторного топлива.

Фракция 60—122°, составляющая 44,7 вес. % на бензиновый дистиллат, была очищена над алюмосиликатным катализатором и разогнана на четкой ректификационной колонке с 25 т. т. с целью выделения ароматических углеводородов. При этом было найдено, что во фракции 78—83° содержится 75% бензола, а во фракции 108—113° 78% толуола. Таким образом, из фракции 60—122° получается 11% бензола и 4,9% толуола.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
16 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. П. Лавровский, А. М. Бродский, Докл. на IV Международн. конгрессе в Риме, изд. Конгресса, 1955. ² К. П. Лавровский, А. М. Бродский, Хим. наука и пром., 2, № 2 (1957). ³ Н. И. Зеленин, С. С. Семенов, Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, в. 4, Л., 1955, стр. 161. ⁴ А. М. Бродский, К. П. Лавровский и др., Хим. и технол. топлив и масел, 3, 30 (1959).

А. Н. ОХЛОПКОВА

О ДВУХСЛОЙНОЙ ЦИРКУЛЯЦИИ ВОД В ЗАЛИВАХ ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 VII 1959)

Материалов по течениям на внутренних водоемах очень мало. Какие-либо количественные данные по течениям на Ладожском озере и в его заливах в литературе отсутствуют.

В 1957 г. (28 VII—12 IX) и в 1958 г. (5 VII—17 X) были проведены наблюдения над течениями в заливах северо-западной части Ладожского озера в целях выяснения условий водообмена между узкими, глубоко врезанными в материк заливами и основным водоемом. Большая часть таких наблюдений была сосредоточена в Якимварском заливе. Кроме того, проводились наблюдения над течениями в трех заливах Сортавальских шхер и кратковременное — в заливах Куркийокском и Лехмалахти.

Скорость и направление течений измерялись на шести поперечных разрезах через залив, на трех вертикалях на каждом разрезе, на горизонтах 0, 5, 10, 25, 50, 75 и 90 м. Наблюдения велись морскими вертушками с облегченными лопастями, начальная скорость которых составляет 2 см/сек, и с помощью поплавков двух типов: поверхностных, сделанных по типу поплавков Митчеля, и глубинных, которые опускались на глубину 25 м и были сделаны в виде рам с натянутым на них брезентом. Положения поплавков фиксировались секстантом. Скорость ветра измерялась на высоте 1,5—2,5 м над поверхностью воды ручным анемометром, а его направление — по компасу.

Возникающие в заливах под действием ветра дрейфовые течения, как известно, создают у берегов повышения уровня, благодаря чему возникают градиентные противотечения, т. е. двухслойная циркуляция вод, что и видно из схем течений в Якимварском заливе, построенных для 8 направлений ветра. Схемы течений показывают, что ветры с восточной составляющей, т. е. северо-восточные, восточные и юго-восточные, являются нагонными; ветры с западной составляющей, т. е. северо-западные, западные и юго-западные, являются сгонными ветрами. Для подтверждения двухслойной циркуляции вод приведен рис. 1, на котором изображена схема течений при двух направлениях ветра.

Глубина компенсационного противотечения не является постоянной для разных случаев наблюдений и зависит от ряда факторов. В большой степени она определяется скоростью ветра. Наблюдения дают следующие глубины, с которых прослеживается компенсационное противотечение при нагонных и сгонных ветрах равной силы:

Нагонные ветры

Скорость ветра, м/сек	до 2	2—4	>4
Верхняя глубина компенсационного противотечения, м	5—10	10—25	25—50

Сгонные ветры

Скорость ветра, м/сек	до 2	2—4	>4
Верхняя глубина компенсационного противотечения, м	5	5—10	10—25

Таблица 1

Глубина слоя температурного скачка, м	Градиент температуры в слое скачка, град/м	Скорость ветра, м/сек	Нижняя наблюд. глуб. дрейфов. течения, м	Верхняя наблюд. глуб. компенс. противотечения, м
5—10	0,6	1,7	5	10
5—10	0,5	1,7	5	10
5—10	0,5	1,3	5	10
0—5	1,1	2,5	5	10
2—4	2,5	2,5	10	25
2—4	2,5	2,5	5	10
0—5	0,9	2,7	5	10
2—5	0,5	6,0	10	25
15—20	1,1	3,5	15	25
15—20	1,0	3,5	10	25
15—20	1,2	6,7	До дна	—
10—20	0,7	5,0	5	10
10—14	1,3	5,0	5	10
5—10	1,1	5,0	5	10
12—15	1,4	4,5	5	10
5—15	0,7	4,9	5	10
5—15	1,0	6,5	15	25
5—15	1,1	5,8	10	25
25—30	0,6	3,8	10	25
2—4	2,5	2,5	10	25
5—15	0,7	4,5	5	10
5—15	0,7	4,5	5	10

Таким образом, при сгонных ветрах глубина компенсационного противотечения меньше, чем при нагонных ветрах. Такие глубины компенсационного противотечения наблюдаются тогда, когда вода в заливе однородна по

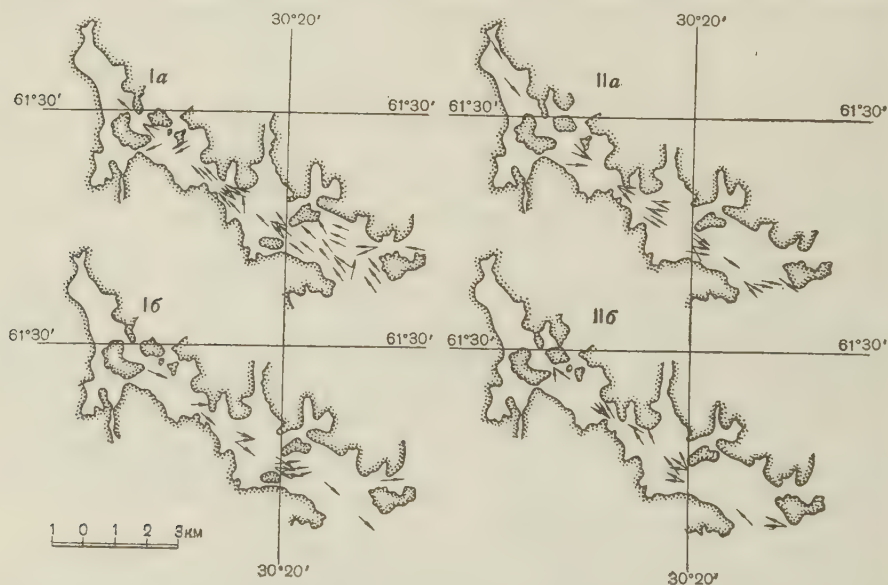


Рис. 1. Направления течений в Якимварском заливе (по наблюдениям с 28 VII по 13 IX 1957 г. и с 5 VII по 17 X 1958 г.). I — юго-восточный ветер, II — западный ветер: а — в слое 0—5 м; б — в слое 50—75 м

плотности. В летнее время, когда вода в заливе стратифицирована, предварительный анализ показывает, что глубина проникновения дрейфового течения зависит от положения слоя температурного скачка и от скорости ветра. При скоростях ветра до 5 м/сек дрейфовое течение наблюдается в эпителимнионе, компенсационное противотечение — в гипотимнионе. При больших скоростях ветра дрейфовое течение проникает и в гипотимнион, не-

смотря на сравнительно большие градиенты температуры в слое скачка (до 2,5 град/м) и в некоторых случаях распространяется до дна. В случаях, когда слой температурного скачка расположен вблизи поверхности, несмотря на большой градиент температуры в нем и при небольших скоростях ветра дрейфовое течение может иметь место и в гипolimнии. Компенсационное противотечение в этом случае наблюдается также в гипolimнии.

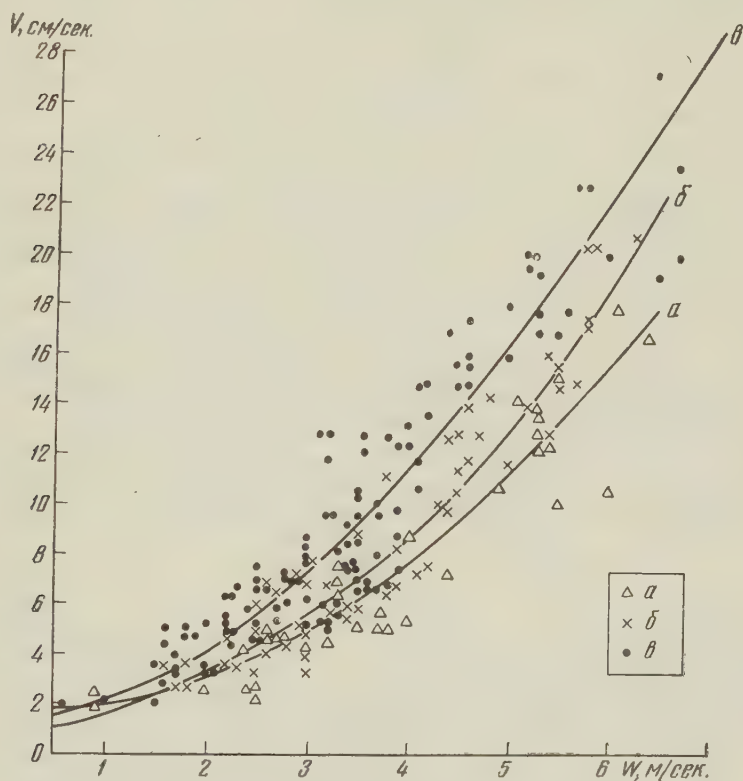


Рис. 2. График зависимости скорости поверхностного течения (V) от скорости ветра (W) для разных глубин Якимварского залива. a — глубина места 3—30 м, $б$ — глубина места 30—60 м, $в$ — глубина места 60—95 м

При более глубоком расположении слоя температурного скачка (10—25 м) компенсационное противотечение может иметь место как в эпимимнии, так и в гипolimнии. Для подтверждения этого приводим табл. 1.

Более детальное исследование вопроса о влиянии слоя температурного скачка на циркуляцию вод в заливах послужит предметом дальнейшего исследования. Но даже такой предварительный анализ дает возможность сделать вывод о том, какое большое значение имеет ветровая двухслойная циркуляция вод не только во внешнем водообмене с озером, но и во внутреннем водообмене заливов.

Наблюдения в Якимварском заливе позволили установить зависимость скорости поверхностного течения от скорости ветра для 3 диапазонов глубины места наблюдения. Эта зависимость, как видно из рис. 2, имеет параболический характер и отличается для разных глубин залива абсолютными значениями скоростей течения, т. е. в районах малых глубин скорости поверхностного течения значительно меньше, чем на участках с большими глубинами при той же скорости ветра.

Максимальная скорость поверхностного течения в Якимварском заливе наблюдалась 31 VIII 1957 г. в середине залива: 28 см/сек при ветре 7,0 м/сек

юго-восточного направления. С глубиной скорости течений уменьшаются. Скорости компенсационного противотечения не превышают 5—8 см/сек.

Анализ углов отклонения поверхностного течения от направления ветра дает интересную зависимость их скорости ветра (рис. 3), т. е. чем больше скорость ветра, тем больше угол отклонения течения от направления ветра. Это говорит о том, что в сравнительно узком заливе помимо дрейфовых течений и компенсационных противотечений имеют место поперечные течения,

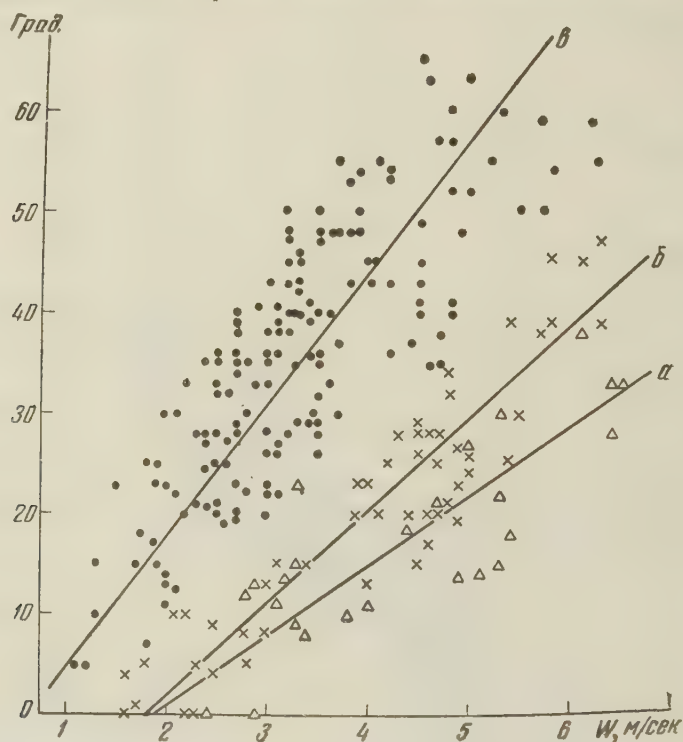


Рис. 3. Угол отклонения поверхностного течения от направления ветра в зависимости от скорости ветра для разных глубин Якимварского залива. Обозначения те же, что на рис. 2

обусловленные поперечным наклоном уровня. Рис. 3 также показывает, что угол отклонения поверхностного течения от ветра в значительной мере зависит от глубины места: чем меньше глубина места наблюдения, тем меньше угол между поверхностным течением и ветром, что согласуется с теорией Экмана.

Наблюдения, проведенные в других заливах Ладожского озера, подтвердили наличие двухслойной ветровой циркуляции вод под влиянием сгонных и нагонных ветров, которая, по-видимому, характерна для сравнительно нешироких заливов вытянутой формы. Ветровая двухслойная циркуляция вод, несомненно, является ведущим фактором, определяющим водообмен между этими заливами и основными водными массами озера, и играет большую роль в формировании гидрологического режима заливов.

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. W. Ekman, On the Influence of the Earth's Rotation on Ocean Currents, 1905.

О. М. ЗНАМЕНСКАЯ

СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ МГИНСКИХ МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 26 I 1959)

Морские глины с фауной, обнаруженные Н. В. Потуловой в 1921 г., известны в долине р. Мги, прорезающей Приневскую низменность в 45 км к востоку от Ленинграда, у ст. Горы Сев. ж. д. Мгинский разрез постоянно привлекал к себе внимание исследователей. Несмотря на это, вопрос о возрасте и стратиграфическом положении морских мгинских глин до сих пор остается дискуссионным.

Их относили к миндель-рисскому межледниковью (¹⁰), к интерстадиальным отложениям (^{8, 16}), к шерухедским слоям, лежащим выше отложений эемской трансгрессии (¹⁵), к последнему межледниковью (^{2, 6, 11, 12}). В самое последнее время И. М. Покровская (⁹) и С. А. Яковлев (¹⁴) отнесли мгинские глины к морской трансгрессии 4-го новомежледниковья. Такое расхождение взглядов обусловлено недостаточной изученностью мгинского разреза.

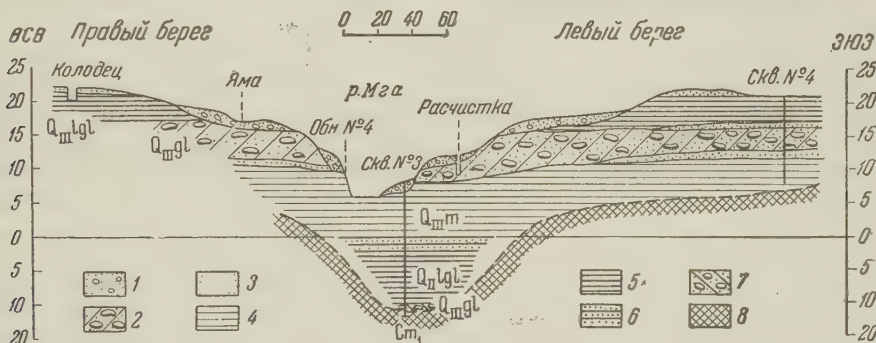


Рис. 1. Поперечный профиль долины р. Мги, врезанной в Приневскую низменность. 1—песчано-галечный аллювий, 2—морена верхняя, 3—песок озерно-ледниковый, 4—морская глина с фауной, 5—ленточные глины, 6—ленточные пески, 7—морена нижняя, 8—кембрийская глина

С целью детального изучения морских мгинских глин мною было заложено 4 скважины и изучено обнажение ниже железнодорожного моста на р. Мге. Общая мощность четвертичных отложений 35 м (рис. 1). Сводный разрез по скважинам №№ 3 и 4 (сверху вниз):

Q ₃ lg1	1. Песок среднезернистый желтовато-серый	мощность 1,80 м
Q ₃ fg1	2. Глина ленточная, слюдяная, светло-серая	мощность 4,00 м
Q ₃ gl	3. Песок мелкозернистый, глинистый, серый с галькой кристаллических пород	мощность 1,20 м
Q ₃ fg1	4. Валунный суглинок, плотный, буровато-серый, с мелкими валунчиками кристаллических пород (верхняя морена)	мощность 3,30 м
Q ₃ fm	5. Песок среднезернистый, глинистый, серый с галькой кристаллических пород	мощность 1,10 м
Q ₃ m	6. Глина алевроитовая с песчанистыми прослойками, зеленовато-черная, с запахом сероводорода, распыленным вивианитом и морской фауной	мощность 9,85 м
Q ₂₋₃ lg1+m	7. Глина темно-серая, плотная, с тончайшей полосчатой слоистостью	мощность 2,30 м

Q ₂ lS1	8. Песок тонкозернистый, с ленточной слоистостью	Мощность 1,80 м
	9. Глина ленточная, плотная, серая.	Мощность 7,50 м
Q ₂ lS	10. Валунный суглинок, зеленовато-серый, плотный, с мелкими валунчиками кристаллических пород (нижняя морена)	Мощность 1,30 м
Сm	11. Синяя кембрийская глина	

В морских глинах, залегающих между двумя моренами, В. Скороходом и М. А. Лавровой определена фауна, где наряду с арктической формой *Portlandia (Ioldia) arctica* обнаружены бореально-субарктические формы (*Tellina calcarea*), бореальные (*Mytilus edulis*, реже *Littorina littorea*) и единично бореально-лузитанские (*Cardium edule*). В этих глинах встречены также обрывки травы (*Zostera marina*).

Диаомовые, по Е. А. Черемисиновой, появляются в глинах с полосчатой слоистостью и в большом количестве содержатся в морских отложениях.

Содержание органического вещества в морских глинах, по определению В. В. Пономаревой, очень велико (~5%).

Пыльца и споры, изученные М. П. Гричук, имеют особенно большое значение для установления стратиграфического положения этой толщи.

Весь период накопления межморенных осадков четко делится на два крупных отрезка времени — «холодный» и «теплый» (рис. 2).

Холодный отрезок времени (позднеледниковое время) характеризует фаза приледниковой растительности.

Фаза приледниковой растительности соответствует времени существования озерно-ледникового водоема и накоплению ленточных глин, подстилающих морские отложения. Здесь преобладает пыльца трав, кустарников и споры; содержание древесной пыльцы незначительно. Первоначально у края ледникового покрова растительность представляла собой тундру с разреженными березняками, с открытыми пространствами, занятыми карликовой березой, сфагновыми болотами и травянистым покровом бедного видового состава. В период дальнейшего сокращения ледника и некоторого потепления климата, господствовала лесотундра — сосново-березовое редколесье с примесью ели; появилась *Ephedra*. К концу этого времени в озерно-ледниковый водоем проникают морские воды. О постепенном осолонении пресноводного водоема свидетельствует гляциально-морской комплекс диатомовых, обнаруженный в глинах с полосчатой слоистостью ⁽¹⁶⁾.

Комплекс тундровой и лесотундровой растительности в основании морских глин обнаружен впервые. Сходные растительные ассоциации (но более молодого возраста) известны в позднеледниковых отложениях окрестностей Ленинграда (р. Охта у с. Сярги и ленточные глины в Колпине) ^(4, 6).

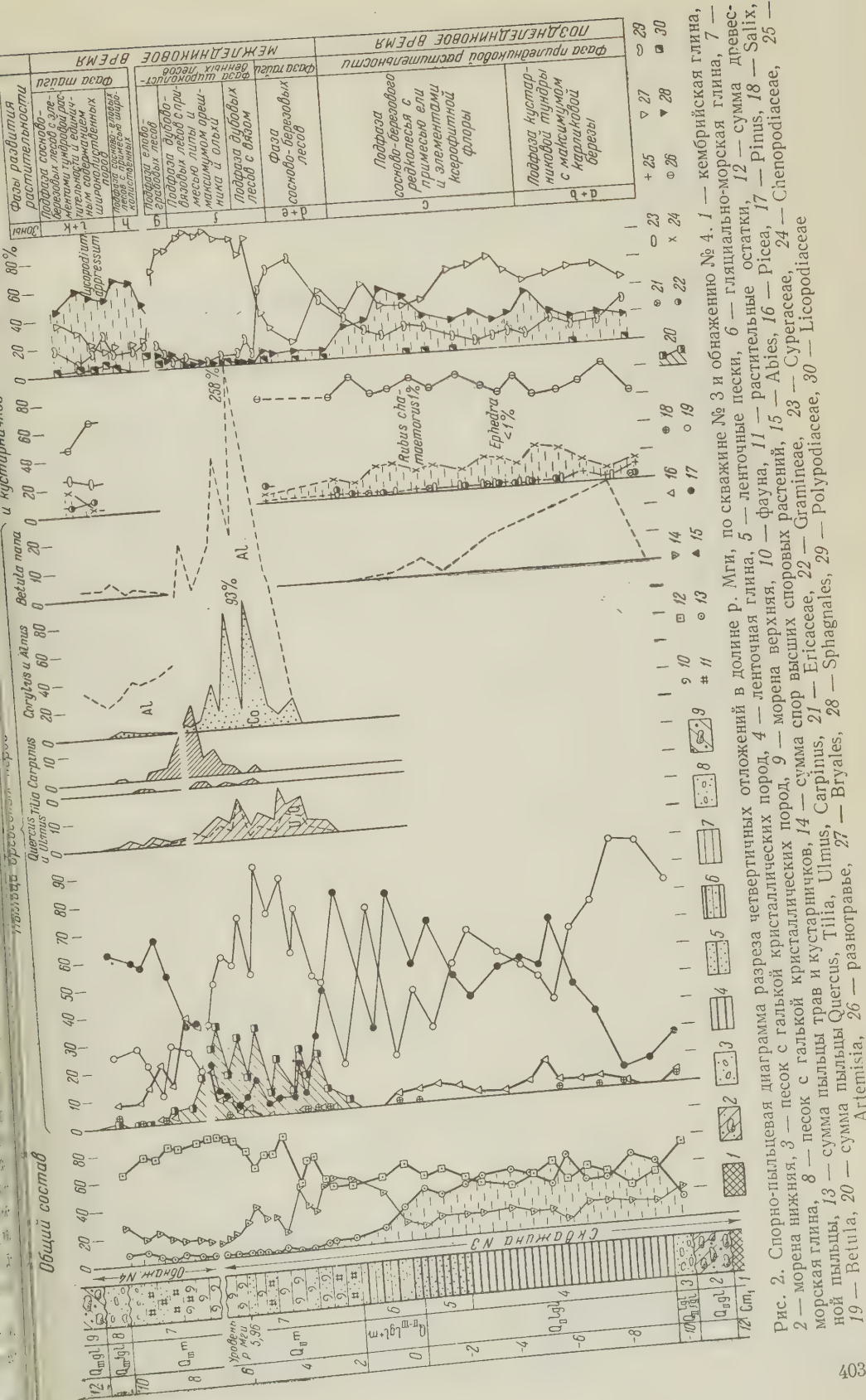
Теплый отрезок времени (межледниковое время) характеризуется полным облесением территории и исчезновением болот. Выделяются фазы развития растительности:

1. Фаза тайги — соответствует концу накопления глин с полосчатой слоистостью и началу отложения морских осадков с фауной *Ioldia arctica*. Умеренный климат благоприятствовал распространению светлохвойной тайги с господством сосны, березы и широким расселением папоротников.

2. Фаза широколиственных лесов — соответствует времени отложения морских глин максимума трансгрессии, в период климатического оптимума. Климат был значительно теплее современного, о чем свидетельствует развитие широколиственных лесов. Первыми здесь появились дуб и вяз (максимум 32%), позже — орешник (93%) и ольха (258%)*, затем — липа, имевшая ограниченное распространение (2%). К концу этой фазы господствующее положение занял граб (26%). Времени максимального расселения граба соответствует начало регрессии межледникового моря.

3. Фаза тайги — соответствует времени накопления морских глин, вскрытых обнажением № 4, с диатомовой флорой, указывающей на опрес-

* Ольха не является лесообразующей породой, и содержание ее пыльцы подсчитано относительно суммы всех других лесообразующих пород (так же как и пыльцы орешника).



нение водоема. В это время появляется таежная растительность, где господствующую роль первоначально играли ель (38%) и сосна (37%) с примесью широколиственных пород. Постепенно увеличивалось содержание сосны (до 65%) и березы (до 28%), появилась карликовая береза и *Licopodium approssum*. Происходило заболачивание территории. Пыльцевой спектр указывает на похолодание климата и приближение ледника.

Таким образом, выделенные фазы развития растительности свидетельствуют о закономерной и непрерывной смене растительных ассоциаций на протяжении всего позднеледникового и межледникового времени, что обусловлено изменениями климатических условий.

В ы в о д ы

1. Морские отложения залегают между двумя моренами и сохранились в понижениях доледникового рельефа.

2. Накопление межморенных отложений происходило без перерыва. Озерно-ледниковый водоем сменился морским, существовавшим, по-видимому, на протяжении всей межледниковой эпохи.

3. Верхи межледниковых отложений сняты надвинувшимся ледником, морена которого лежит на морских глинах и сильно обогащена ими.

4. Пыльцевые анализы межморенных отложений позволяют отчетливо наметить четыре фазы развития растительности: а) приледниковой тундровой; б) начала межледниковой эпохи с распространением сосново-березовых лесов; в) климатического оптимума с распространением широколиственных лесов; г) конца межледниковой эпохи — сосново-еловых и березовых лесов.

5. Изменения растительности в период климатического оптимума показывают закономерную смену максимумов широколиственных пород, а именно: дуб→вяз→орешник→липа→граб. Подобная последовательность кульминаций широколиственных пород установлена в Западной Европе Иессеном и Мильтерсом для ресс-вюрмского межледниковья, а на Европейской равнине В. П. Гричуком для микулинского межледниковья.

6. Максимум межледниковой трансгрессии соответствует времени климатического оптимума.

7. Начало регрессии межледникового водоема падает на конец климатического оптимума — максимум граба.

8. Пыльцевая диаграмма мгинских морских отложений хорошо сопоставляется с пыльцевыми диаграммами континентальных озерно-болотных отложений днепровско-валдайского межледниковья ближайших разрезов (Рынгю в Эстонии⁽³⁾), с нижней частью пыльцевой диаграммы шурфа № 1 лесного заповедника на Валдае⁽¹³⁾, Муравы в Белоруссии⁽¹⁾ и др., что указывает на одновозрастность этих отложений.

9. Изученный разрез и данные сопоставления решают вопрос о стратиграфическом положении морских мгинских глин. На основе изучения фауны, диатомовой флоры, пыльцы и спор морские мгинские глины являются отложениями микулинского межледниковья, подстилаются мореной московской⁽¹⁸⁾ и покрыты мореной валдайского ледникового покрова.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Н. Вознячук, Н. А. Махнач, Изв. АН Белорусск. ССР, № 1 (1954).
² Г. И. Горещкий, Вопр. географии, сборн. 12 (1949). ³ В. П. Гричук, Тр. Инст. геогр. АН СССР, в. 3 (1950). ⁴ М. П. Гричук, В. П. Гричук, Вопр. географии, сборн. 23 (1950). ⁵ М. А. Лаврова, Тр. Инст. геогр. АН СССР, в. 37 (1946).
⁶ К. К. Марков, Ледниковый период, 1939. ⁷ К. К. Марков, Тр. Геол.-разв. упр., в. 117 (1931). ⁸ И. М. Покровская, Тр. II Международн. конф. АИЧПЕ, в. 2 (1936). ⁹ И. М. Покровская, Методическое руководство по изучению и геологической съемке четвертичных отложений, ч. 1, М, 1954, стр. 245. ¹⁰ Н. В. Потулова, Геол. вестн., 4, № 1—6 (1921). ¹¹ В. Скорород, Матер. по четвертич. геол. СССР, 1 (1932). ¹² Н. Н. Соколов, Бюлл. комисс. по изуч. четверт. периода, 10, 1947. ¹³ Н. Н. Соколов, Уч. зап. Ленинградск. унив., в. 6, № 124 (1949).
¹⁴ С. А. Яковлев, Основы геологии четвертичных отложений Русской равнины, М., 1956. ¹⁵ G. Brander, Compt. rend. Soc. Geol. Finland, 10 (1937). ¹⁶ Е. Нуур-ра, Compt. rend. Soc. Geol. Finland, 10 (1937). ¹⁷ Е. А. Черемисинова, ДАН, 129, № 2 (1959). ¹⁸ С. М. Шик, ДАН, 117, № 2 (1957).

Н. С. ЗОНТОВ

**О ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ ВЮРМСКОГО ВРЕМЕНИ В НОРИЛЬСКОМ
МЕСТОРОЖДЕНИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД**

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 15 VII 1959)

В Норильских медно-никелевых месторождениях, расположенных за полярным кругом, в условиях распространения вечной мерзлоты, на некоторых участках жильных сульфидных руд хорошо развита зона окисления. Современный полярный климат с отрицательными температурами горных пород, распространяющимися до глубины 250—300 м, неблагоприятен для окисления сульфидов. Ряд минералогических особенностей зоны окисления указывает на то, что возникновение ее следует отнести к прошлому, когда существовал более благоприятный климат. Изучение истории возникновения и развития зоны окисления показало, что она сформировалась до последнего, поздневюрмского, оледенения, в вюрмский межледниковый период (период каргинской ингрессии).

Медно-никелевое месторождение представлено полого залегающими пирротинowymi и круто падающими халькопиритовыми жилами, состав которых различается количественными соотношениями пирротина, халькопирита и пентландита. В пирротиновых жилах преобладает пирротин, а халькопирит и пентландит содержатся в небольшом количестве. В халькопиритовых жилах главным минералом является халькопирит, а пирротин и пентландит присутствуют в небольших количествах. Нерудные минералы в обоих типах жил являются несущественной составной частью и представлены манганокальцитом, кварцем и хлоритом. Вмещающими породами служат габбро-диабазы, диабазовые порфириты, песчано-глинистые сланцы и песчаники.

Гипергенные изменения хорошо выражены в пирротиновой и халькопиритовой жилах до глубины около 100—120 м. В них выделяются сверху вниз: зона лимонитовых руд, зона вторичных сульфидов меди (только в халькопиритовых жилах) и зона вторичных сульфидов железа и никеля. Схема гипергенной зональности халькопиритовой жилы показана на рис. 1.

Зона лимонитовых руд, достигающая 40 м глубины, сложена окислами и гидроокислами железа, среди которых встречаются сульфат окисного железа (фиброферрит), карбонаты меди (малахит и азурит), окислы меди и марганца (куприт и псиломелан), а также самородная медь. Местами наблюдаются скопления сульфатов закисного железа, меди и никеля. В небольших количествах среди лимонитов сохранились первичные и вторичные сульфиды.

Зона лимонитовых руд характеризуется незначительным содержанием меди и никеля и большими концентрациями металлов платиновой группы. Небольшое количество меди осаждается в порах лимонитовых руд в виде малахита, азурита, куприта и самородной меди, а также сохраняется в виде первичных сульфидов. Значительная часть меди выносится водами в окружающие породы, где она осаждается в виде тех же минералов по трещинкам в сланцах, образуя местами значительные концентрации. Эти медьсодержащие сланцы разрабатывались в конце прошлого столетия для получения

меди. Осадителями меди в сланцах являлись широко распространенные на месторождении карбонаты (кальцит), образующие мелкие прожилки в сланцах и рудных жилах. Кроме того, часть меди выносилась из зоны лимонитовых руд в нижележащие части рудной жилы, где образовалась зона вторичного обогащения меди.

Никель в зоне окисления обнаруживает тенденцию к более интенсивному рассеиванию. Если количество меди в зоне лимонитовых руд по сравнению с количеством ее в первичных рудах уменьшается в 6 раз, то содержание никеля уменьшается в 10 раз. Никель сохраняется в зоне лимонитовых руд главным образом в виде остатков первичных и вторичных сульфидов и отчасти в виде сульфата (моренозита).

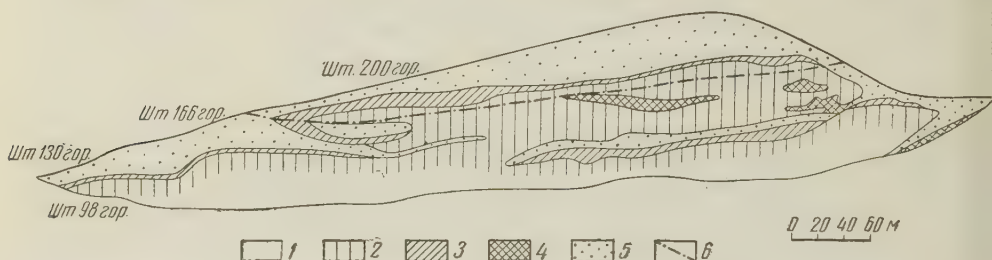


Рис. 1. Схема гипергенной зональности халькопиритовой жилы. 1 — зона первичных сульфидов; 2 — зона вторичных сульфидов железа и никеля; 3 — зона вторичных сульфидов меди; 4 — участки интенсивного развития сульфатов закисного железа, никеля и меди; 5 — зона лимонитовых руд; 6 — линия пологого смещения

Металлы платиновой группы не выносятся из зоны лимонитовых руд в процессе окисления сульфидов. Содержание их в этих рудах относительно более высокое по сравнению с первичными рудами.

Зона вторичных сульфидов меди, располагающаяся ниже, чем зона лимонитовых руд, имеет протяженность на глубину, значительно меньшую, чем зона гидроокислов железа. Она сложена богатыми медными рудами, в которых главным минералом является ковеллин, развивающийся вокруг зерен халькопирита. Вместе с ковеллином образуется небольшое количество халькозина. Пирротин и пентландит в этой зоне также замещаются вторичными сульфидами. Содержание меди в руде этой зоны в два раза больше, чем в первичных рудах.

Зона вторичных сульфидов железа и никеля, залегающая ниже зоны вторичных сульфидов меди, занимает большую площадь жилы. Она характеризуется развитием гипергенных пирита (и отчасти марказита) по пирротину и виоларита — по пентландиту. Виоларит в медно-никелевых рудах рассматривается некоторыми исследователями ⁽¹⁾ как вторичный гипогенный минерал. Однако развитие его в рассматриваемом месторождении в зоне гипергенных изменений вместе с широко распространенными здесь сульфатами железа, меди и никеля указывает на гипергенное его происхождение. Мелантерит, а также пизанит, халькантит и моренозит образуют параллельные или сетчатые прожилки в сульфидной руде. На отдельных участках халькопиритовой жилы количества сульфидной и сульфатной части руды приблизительно одинаковы (рис. 2).

В зоне гипергенных изменений установлено около двадцати вторичных минералов, в том числе самородная медь, пирит, ковеллин, виоларит, бравоит, халькозин, марказит, лимониты, куприт, псиломелан, малахит, азурит, фиброферрит, ярозит, мелантерит, моренозит, пизанит, халькантит, гипс.

Характерной особенностью минералогии зоны окисления Норильских медно-никелевых месторождений является широкое развитие в ней сульфатов железа, меди и никеля, которые, вообще говоря, обычно не образуются в условиях холодного климата. Зона окисления Норильского

месторождения имеет сходные черты в минералогическом отношении с зоной окисления Эге-Хайского сульфидного месторождения в Яна-Адычанском районе ⁽³⁾, а также в других местах Северной Сибири. Это свидетельствует о том, что в этой области Сибири в свое время существовали условия сравнительно теплого климата.

Возникновение вечной мерзлоты в Норильском районе связывается с оледенением, в котором Н. Н. Урванцев ⁽⁴⁾ выделяет три периода. Первое оледенение покровного типа (рисс) захватило весь район. Второе, Зырянское, оледенение (ранний вюрм) покрывало фирновыми полями возникшее к тому времени Енисейско-Ленское нагорье и по долинам спускалось на север и на запад за его пределы. В этот период сформировались основные черты современного рельефа Норильского района. Третье, последнее, оледенение (поздний вюрм) было слабым долинным, когда сравнительно небольшими ледниками были заполнены лишь мелкие второстепенные долины района.

Периоды оледенения, как известно, чередовались с межледниковыми периодами, в течение которых происходило потепление климата и деградация вечной мерзлоты. Полная или почти полная деградация вечной мерзлоты имела место в период Каргинской ингрессии, между вторым и третьим оледенением. Климат этой эпохи был достаточно теплым и влажным. К ней относится, как полагает В. Н. Сакс ⁽²⁾, появление древесной растительности и мамонтов на Таймырском полуострове. Именно к этой эпохе, когда Норильские медно-никелевые месторождения благодаря ледниковой эрозии предыдущего (Зырянского) оледенения уже выходили на поверхность, следует относить время образования зоны окисления. Следующее за эпохой Каргинской ингрессии третье оледенение не было столь значительным, чтобы эродировать зону окисления, а сохранившаяся до настоящего времени связанная с последним оледенением вечная мерзлота законсервировала зону окисления и сохранила в ней малоустойчивые сульфаты.

Широкое развитие сульфатов железа, меди и никеля, остатки неокисленных сульфидов, часто встречающиеся в зоне лимонитовых руд, свидетельствуют о том, что гипергенные процессы в зоне окисления в течение последнего оледенения остановились на средней стадии их развития.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Генкин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1950). ² В. Н. Сакс, Природа, № 12 (1947). ³ С. С. Смирнов, М. М. Дубовики и др., Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 46, сер. мин. геохим. (1941). ⁴ Н. Н. Урванцев, Тр. межвед. совещ. по стратиграфии Сибири, 1957.

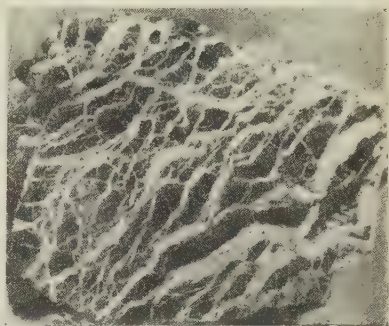


Рис. 2. Сетчатые прожилки сульфатов закисного железа, никеля и меди (светлое) в халькопиритовой руде (темное). Штуф $\frac{3}{4}$ нат. вел.

Ю. П. НЕПРОЧНОВ, В. П. ГОНЧАРОВ и А. Ф. НЕПРОЧНОВА

СЕЙСМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ ЗЕМНОЙ КОРЫ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 14 VII 1959)

Летом 1958 г. в центральной части Черного моря были проведены региональные сейсмические исследования для выявления строения земной коры этого района. Кроме авторов в работах участвовали Г. Н. Щиплецов, В. М. Ковылин и В. В. Петров.

Как видно из схемы расположения сейсмических профилей (рис 1), район работ охватывал центральную часть глубоководной впадины Черного моря и зону материкового склона к югу и юго-востоку от Крымского полуострова. Одновременно с сейсмическими работами была проведена детальная эхометрическая съемка дна района. Особенно подробно изучался рельеф зоны материкового склона.

Материковый склон вдоль побережья Крыма от Севастополя до Феодосии по характеру рельефа четко подразделяется на два участка. Граница между ними проходит в районе Ялта — Гурзуф и на батиметрической карте выражена изгибами изобат. Материковый склон восточного участка крутой, расчленен многочисленными, но короткими долинами, по-видимому, тектонического происхождения, и расположен близко к берегу. Средний уклон его до глубин 1700—1900 м варьирует в пределах 6—10°, а в отдельных местах крутизна достигает 20 и даже 30°. Переход к ложу котловины здесь плавный, постепенный. К западу от Ялты склон менее раздроблен и единым уступом падает до глубины порядка 2000 м (угол падения склона в среднем равен 10°) с резким переходом к очень ровной, почти горизонтальной поверхности глубоководной котловины моря. В то же время, этот участок склона значительно отодвинут от береговой линии. Зона перехода между двумя описанными участками характеризуется наиболее сложным для данного района подводным рельефом. Материковый склон к югу от Керченского пролива, напротив, отличается спокойными, сглаженными формами рельефа и небольшим общим наклоном поверхности дна (1—3°).

При постановке сейсмических исследований использовался опыт зарубежных работ в океанах (¹) и др.), работ по глубинному сейсмическому зондированию на Каспийском море (²) и работ Института океанологии в предыдущие годы (³⁻⁶). Аппаратура и методика исследования была в основном такой же, как в работах 1957 г. (^{5, 6}). Дополнительно был применен анализатор (5 узкополосных усилителей с максимумами частотных характеристик на 30, 50, 100, 500 и 1000 гц), который значительно облегчил расшифровку записей водных волн. В результате повысилась точность определения расстояний до пунктов взрывов.

Регистрация велась на экспедиционном судне «Академик С. Вавилов» (пункты регистрации, станции, см. на рис. 1, 12—18); взрывы зарядов весом от 0,4 до 130 кг производились со вспомогательного судна, передвигавшегося по профилю. Интервалы между взрывами изменялись от 1 до 5 миль.

На сейсмограммах выделены прямые и многократно отраженные в водном слое волны и волны, преломленные на границах раздела в земной

жоре. Для преломленных волн, связанных с основными глубинными границами, на профилях X и XIII получены встречные годографы, а на профиле XI — встречные и нагоняющие годографы. При корреляции волн и построении сейсмических разрезов применялись способы, разработанные в корреляционном методе преломленных волн (КМПВ) (7) и глубинном сейсмическом зондировании (ГСЗ) (8, 9) с учетом опыта предшествующих сейсмических работ на Каспийском, Японском и Черном морях.

На рис. 2 приведен сейсмический разрез по профилям X и Xa. Глубина моря по этим профилям постоянна и равна около 2150 м. Ниже дна залегает слой со средней скоростью распространения продольных сейсмических волн $\bar{V} = 3,0$ км/сек (скорость определена по точкам пересечения годографов преломленных волн). По значению \bar{V} этот слой можно отнести к осадочным породам песчано-глинистого комплекса. Мощность осадков увеличивается

по профилю X в западном направлении от 8 до 12 км. Судя по годографам преломленных волн, осадочный слой сравнительно однороден, но имеет несколько преломляющих границ. Одну из этих границ удалось построить благодаря более детальным наблюдениям на профиле Xa. Эта граница характеризуется скоростью $V_r = 3,0$ км/сек и залегает почти горизонтально на глубине около 1,0 км ниже дна моря. Преломленные волны, связанные с аналогичной границей, выделены также на восточном и западном концах профиля X и на южных участках профилей XI и XIII.

(На разрезе рис. 2 тонкими линиями и пунктиром показаны участки границ, построенные с меньшей достоверностью.) По значению скорости описанную границу можно предположительно отнести к пласту пород типа песчаников. Имеющиеся данные не позволяют судить о мощности этого пласта. Для более детального расчленения осадочной толщи необходимы дополнительные наблюдения.

Осадочный слой подстилается породами с граничной скоростью $V_r = 6,8$ км/сек. Скорости такого порядка обычно характерны для «базальтового» слоя земной коры*. При построении нижележащей границы с известным допущением было принято, что базальтовый слой имеет пластовую скорость, равную граничной: $V_n = 6,8$ км/сек. В этом случае мощность базальтового слоя по профилю X равна 15—20 км. Под базальтовым слоем залегает граница с $V_r = 8,4$ км/сек, которая может быть отнесена к поверхности Мохоровичича. Отметим, что из-за недостаточной длины профиля глубина и V_r этой границы определены не совсем уверенно.

Таким образом, по профилю X получена двухслойная кора; типичный гранитный слой не обнаружен. Общая мощность земной коры (включая водный слой) здесь равна 28—30 км. Сходное строение получено также для южных участков профилей XI и XIII.

На северных участках профилей XI и XIII из-за очень сложной волновой картины провести точную корреляцию волн и определение параметров некоторых границ раздела не удалось. Однако общие черты строения зем-

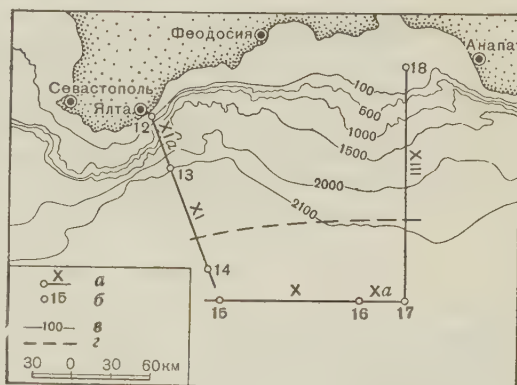


Рис. 1. Схема расположения сейсмических профилей. а — сейсмические профили, б — пункты регистрации, в — изобаты, г — южная граница распространения гранитного слоя

* Здесь и в дальнейшем в статье употребляются общепринятые в геофизике термины «гранитный» и «базальтовый» слой, причем в «гранитный» слой включены и метаморфизованные осадочные породы.

ной коры выявлены вполне определенно. Здесь имеется гранитный слой ($V_r = 5,8-6,0$ км/сек), который постепенно выклинивается в южном направлении. Южная граница распространения гранитного слоя в исследованном районе нанесена на рис. 1.

По профилю *XIII* поверхность базальтового слоя погружается с юга на север от глубин 12—13 км до глубин порядка 20 км. Мощность гранитного слоя определена не совсем уверенно; в области материкового склона она ориентировочно равна 4—6 км. Поверхность Мохоровичича по этому профилю залегает в области глубоководной впадины на глубине 30—32 км и также погружается в северном направлении. В 44 км южнее станции 18 ее глубина достигает 36 км.

По профилю *XI* поверхность базальтового слоя, напротив, испытывает постепенное поднятие на север. Недалеко от берега Крыма эта граница

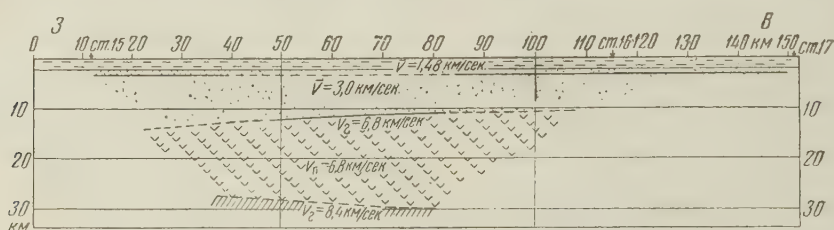


Рис. 2. Сейсмический разрез по профилям *X* и *Xa*

залегает на глубине около 10 км. Интересно, что область основания материкового склона отмечается ступенеобразным перегибом поверхности базальтового слоя. Гранитный слой выклинивается с севера на юг на расстоянии около 100 км от береговой линии. По имеющимся данным удалось построить лишь небольшой участок поверхности гранитного слоя в области выклинивания; поведение этой границы на северном конце профиля пока неясно. Граница Мохоровичича по профилю *XI* не построена из-за недостаточной длины профиля.

На профиле *XI a* в двух местах отмечаются скачки годографов, которые предположительно можно связать с нарушениями в напластованиях (сбросами) верхней части земной коры. Это предположение подкрепляется фактом худшего прохождения сейсмических волн по профилям *XI* и *XIa* по сравнению с другими профилями, а также батиметрическими данными. Для получения более точных сведений об этом чрезвычайно интересном участке необходимо поставить специальные детальные исследования.

Как известно, к области материкового склона юго-восточнее Ялты приурочено большое количество землетрясений. Г. П. Горшков и А. Я. Левицкая связывают их с системой глубинных надвигов в земной коре (¹⁰). Детальность описываемых сейсмических исследований недостаточна для окончательного решения вопроса о существовании здесь глубинных разломов. Однако весьма вероятно, что отмеченный по профилю *XI* перегиб поверхности базальтового слоя в области материкового склона имеет прямую связь с этими явлениями.

Как показывает сравнение, структура земной коры в центральной части черноморской впадины в общих чертах сходна со строением земной коры к юго-западу от Крыма, за пределами материкового склона (⁶). Можно отметить лишь некоторое отличие в значениях граничных скоростей и в мощностях слоев. В районе к юго-западу от Крыма мощность земной коры меньше, чем в центральной части моря, — в основном за счет уменьшения толщины базальтового слоя.

Сейсмические данные о строении земной коры под Черным морем помогают выявить причины некоторых особенностей гравитационного поля этого района. Так, например, уже давно обращал на себя внимание тот факт, что

горная часть Крыма, в отличие от других возвышенностей Альпийской геосинклинальной области, характеризуется большими положительными аномалиями силы тяжести в редукции Буге (¹¹). На основании описанных результатов сейсмических исследований можно заключить, что преобладание положительных гравитационных аномалий над Горным Крымом, по-видимому, в значительной степени связано с подъемом поверхности базальтового слоя.

Черноморская экспериментальная
научно-исследовательская станция
Института океанологии
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Ewing et al., Bull. Seismol. Soc. Am., 40, № 3 (1950). ² Е. И. Гальперин, И. П. Косминская, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 7 (1958). ³ А. П. Лисицин, И. Е. Михальцев и др., ДАН, 115, № 6 (1957). ⁴ Н. Н. Сысоев, И. Б. Андреева, Г. Б. Удинцев, ДАН, 119, № 3 (1958). ⁵ Ю. П. Непрочнов, ДАН, 121, № 6 (1958). ⁶ Ю. П. Непрочнов, ДАН, 125, № 5 (1959). ⁷ Г. А. Гамбурцев, Ю. В. Ризниченко и др., Корреляционный метод преломленных волн, М., 1952. ⁸ Г. А. Гамбурцев, ДАН, 87, № 6 (1952). ⁹ П. С. Вейцман, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 12 (1957). ¹⁰ Г. П. Горшков, А. Я. Левицкая, Бюлл. МОИП, отд. геол., 22, 3, 31 (1947). ¹¹ А. Д. Архангельский, Бюлл. МОИП, отд. геол., 7, 1—2 (1929).

Б. А. ПЕТРУШЕВСКИЙ

К ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКЕ ГАНЬСУЙСКОГО
ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ 1920 г.

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 16 VII 1959)

16 XII 1920 г. в провинции Ганьсу, в северо-западном Китае, произошло чрезвычайно сильное землетрясение. Оно входит в число 26 сильнейших землетрясений, зарегистрированных на земном шаре с 1904 г. по 1956 г., мера интенсивности m которых превышает $7\frac{3}{4}$ (⁵). Сила его оценивается в 11—12 баллов. Хотя эпицентральной область удалена от больших городов, количество жертв исчисляется, по разным источникам, от 100 до 250 тыс. человек. Несмотря на огромные разрушительные последствия, исследовано Ганьсуйское землетрясение мало; даже плейстосейстовую его область показывают в разных работах по-разному — как по площади, так и по ориентировке (^{1-4, 8-10}).

В декабре 1958 г., совместно с сотрудником Геологического института Академии наук Китайской Народной Республики Сюй Юй-цзянем, я побывал в северной части эпицентральной зоны Ганьсуйского землетрясения. Хотя наше посещение было кратким, собранные материалы проливают некоторый свет на сейсмо-геологические особенности района землетрясения. Поскольку подобных описаний, основанных на непосредственных наблюдениях, в литературе нет, а речь идет об одном из сильнейших землетрясений мира, я решаюсь, при всей неполноте полученных данных, на их опубликование. Мне кажется, что даже в таком виде они могут представить общий интерес.

Эпицентральной зона землетрясения 1920 г. находится к западу от докембрийского массива Ордоса, в пределах эпигерцинской платформы, палеозойский фундамент которой перекрыт полого залегающими отложениями мезозоя и кайнозоя (рис. 1*). В эпицентральной зоне и непосредственно вблизи от нее из этих пород эпизодически развиты лишь третичные, мощностью в первые сотни метров; относительно резкие дислокации в них наблюдаются только по склонам приподнятых палеозойских гряд. Общий характер этой области чрезвычайно напоминает многие районы Казахской складчатой страны.

В мезозое и палеогене размеры рассматриваемой платформы были гораздо большими, так как в нее входила западнее расположенная территория современного Наньшаня и соседних с ним хребтов. Переработка платформенной структуры на западе и превращение этой области в высокогорное сооружение произошли лишь в неоген-четвертичное время; Тинтай-Хайюаньской зоны ** эти движения не затронули или же затронули слабо. Отметим единство простираций палеозойских структур Тинтай-Хайюаньской зоны и Наньшаня и положение первой на юго-восточном продолжении второго.

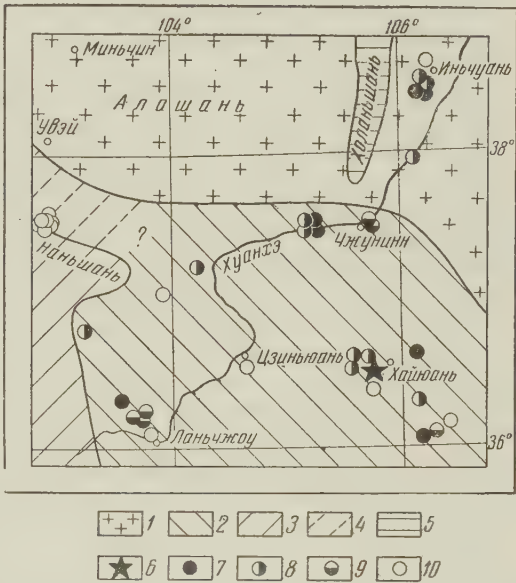
* Выделение показанных на этом рисунке структурных комплексов предложено мной в другой работе.

** Тектоническую зону, в которой находится эпицентральной область землетрясения 1920 г., я называю Тинтай-Хайюаньской по названиям расположенных здесь поделков — Хайюаня на востоке и Тинтая на западе.

К северо-северо-востоку от Тинтай-Хайюаньской зоны протягивается меридиональная складчатая зона Холаньшаня, сложенная в основном мезозойскими породами и обязанная своим возникновением иеншанским, а частично, вероятно, и более молодым движениям. Возможно, что она продолжается дальше на юго-юго-восток в горы Любаньшань (за пределами карты), составляя с ними единое структурное целое.

В северной части эпицентральной зоны землетрясения 1920 г., в районе поселка Хайюань, мы видим полуравнину (абсолютные высоты около 1700 м), покрытую сплошным мощным чехлом лесса; овражная сеть врезана обычно на несколько десятков метров. Из-под лесса кое-где воздымаются гряды северо-западного простирания, сложенные палеозойскими породами. Превышение их над окружающей местностью максимально до 700 м.

Рис. 1. Схема структуры и расположения эпицентров землетрясений в восточной части Ганьсуйского коридора. 1 — зона эпипротерозойской платформы; 2 — зона эпигерцинской платформы; 3 — высокогорное сооружение, возникшее в неоген-четвертичное время за счет переработки эпигерцинской платформы; 4 — условно выделяемая переходная зона от эпипротерозойской платформы к неоген-четвертичному высокогорному сооружению; 5 — зона верхнемезозойской складчатости, вероятно, испытавшая значительные движения и в третичное время; 6 — эпицентр Ганьсуйского землетрясения 1920 г.; мера интенсивности M превышает $7\frac{3}{4}$; 7 — эпицентры землетрясений, M которых от 7 до $7\frac{3}{4}$; 8 — то же с M от 6 до $6\frac{3}{4}$; 9 — то же с M от 5 до $5\frac{3}{4}$; 10 — то же с M меньше 5; эпицентры нанесены по данным (6,7)



Землетрясения в Тинтай-Хайюаньской зоне бывали неоднократно и до и после 1920 г., причем некоторые достигали большой силы. Положение эпицентров и интенсивность землетрясений показаны на рис. 1. Обращает на себя внимание их значительная разбросанность на местности.

Таким образом, можно констатировать, что одно из сильнейших мировых землетрясений произошло на платформе, в условиях слабости новейших дифференцированных тектонических движений — если судить о них по рельефу и некоторым другим данным, в удалении от районов, где эти движения проявились интенсивно: расстояние до ближайших молодых высоких гор превышает 100 км. Чрезвычайно интересно и необычно то, что эпицентров больше на участках, наиболее удаленных от области заведомо интенсивных новейших движений, в данном случае — от молодого горного сооружения Наньшаня, т. е. в восточной части Тинтай-Хайюаньской зоны; к западу же, ближе к Наньшаню, эпицентров становится меньше. Все эти обстоятельства создают серьезнейшие трудности при попытке понять сейсмо-геологические особенности Ганьсуйского землетрясения. В настоящее время по этому поводу приходится высказывать не более, чем предположения. Рассмотрим некоторые из них.

Отсутствие линейно выдержанных полос скоплений эпицентров не позволяет, как будто, думать, что здесь имеются не сказывающиеся на поверхности крупные глубинные швы, с подвижками по которым можно было бы связывать резкое повышение сейсмичности. А наличие таких швов казалось бы вполне естественным — либо северо-западной Наньшаньской ориентировки, поскольку в палеозойской складчатой структуре оба района

составляли одно целое, либо меридиональной Холаньшаньской, по-возможному сочленению с этой молодой складчатой зоной.

Однако, несмотря на отсутствие подобных полос сгущения эпицентров, вероятно, нельзя категорически отрицать возможность значительных подвижек в области восточного окончания Тинтай-Хайюаньской зоны. Не исключено, что составляющие ее структуры здесь не затухают, а пересекаются Холаньшань-Любаньшаньской зоной. Если бы это было так, то повышение сейсмичности в восточной части Тинтай-Хайюаньской зоны естественно было бы объяснять продолжающимися подвижками в этом участке пересечения разновозрастных структур.

Вместе с тем, возможно, что в Хайюаньском участке рассматриваемой зоны имеют место очень молодые (четвертичные) дифференцированные тектонические движения, маскируемые сплошным покровом лесса. Предположение это основывается на значительно большем врезании гидрографической сети по сравнению с районом, расположенным непосредственно к северу (тяготеющим к г. Чжуннину), где, правда, лессовый покров распространен не повсеместно. Оговаривать последнее обстоятельство приходится потому, что, как известно, в лессовых толщах глубокий размыв происходит легко и без наличия значительных тектонических движений. Однако в данном случае, учитывая близкое расположение обоих районов, допустимо предполагать, что в Хайюаньском участке глубокое врезание оврагов зависит не только от лессового чехла. Возможно, что в недавнее время здесь начались дифференцированные движения, вызвавшие неравномерные перемещения небольших блоков, еще не отразившиеся или почти не отразившиеся в рельефе. Может быть, мы присутствуем при самой начальной стадии переработки этого участка платформы, а так как подобные процессы на первых стадиях развиваются, вероятно, в нижних горизонтах земной коры, отражения на земной поверхности они могли еще не получить. Вследствие неясности этого основного вопроса, естественно, ничего нельзя говорить относительно направлений тектонических линий, по которым локализируются происходящие сейчас движения; о резкости последних нагляднее всего свидетельствует землетрясение 1920 г.

Далее, вряд ли следует исключать возможность существенно разной ориентировки структур разных структурных этажей, в частности докембрийского и палеозойского. Это может иметь место, если развитие второго происходило не унаследованно и если составлявшие его структуры явились наложенными по отношению к докембрийским. В условиях наблюдающегося ныне общего повышения активности тектонического процесса подобные соотношения могли обусловить дополнительное усиление подвижности и как следствие этого — повышенную сейсмичность.

Не продолжая перечисления подобных предположений, подведем краткие итоги нашего рассмотрения. Прежде всего отметим несомненную сложность связей сейсмических и геологических явлений в зоне Ганьсуйского землетрясения. В сейсмических областях СССР факты сложности этих связей настолько многочисленны, что являются правилами, а не исключениями. Материалы по Ганьсуйскому землетрясению подтверждают это положение для данного района.

Затем следует подчеркнуть, что эпицентральная зона Ганьсуйского землетрясения, входящего в число сильнейших в мире, находится в области, для которой на первый взгляд нельзя указать ни одной из геологических особенностей, обычно связываемых с повышением сейсмичности. Здесь не установлено видимых на поверхности или предполагаемых близко от нее крупных разломов типа глубинных швов. Нет доказанных зон недавней структурной перестройки или резкого общего изменения структурного плана. Новейшие тектонические движения этой области не сказываются явно на поверхности; если бы не многочисленные землетрясения, в том числе очень сильные, эти движения квалифицировались бы как незначительные. Происходят они на эпигерцинской платформе, общие геологиче-

ские условия которой весьма напоминают Казахскую складчатую страну. Последняя, как известно, является областью выхода на поверхность пород фундамента также эпигерцинской платформы; территория ее практически асейсмична. Надо, однако, отметить и существенное отличие Тинтай-Хайюаньской зоны от Казахской страны, заключающееся в значительно более высоком общем ее гипсометрическом уровне; это свидетельствует о несомненно большей интенсивности общих воздыманий (а следовательно — и общей подвижности) в новейшее геологическое время.

Таким образом, сильнейшее Ганьсуйское землетрясение представляет собой в сейсмо-геологическом отношении исключительно интересное и очень еще мало понятное явление. Будем надеяться, что исследования сейсмичности провинции Ганьсу, запланированные на ближайшие годы китайскими сейсмологами, позволят вскоре понять также и особенности этого интереснейшего землетрясения.

Поступило
14 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Ротте, Землетрясения, М., 1934, стр. 85. ² Y. D a m m a n, Publ. du Bureau Centr. Sismol. Intern., ser. B., Monographies, fasc. 50, Toulouse, 1924. ³ C. D a v i s o n, Nature, June 9, 1921. ⁴ E. G h e r z i, Observ. de Zi-Ka-Wei, Note de sismol., № 1, Zi-Ka-Wei — Changhai (1921). ⁵ B. Gutenberg, Transact. Am. Geophys. Union, 37, № 5 (1956). ⁶ S. P. L e e, Sci. Record, N. Ser., 1, № 5 (1957). ⁷ S. P. L e e, Acta Geophys. Sinica, 6, № 2 (1957). ⁸ F. O m o r i, Seismol. Notes, № 1, Tokyo, 1921. ⁹ A. S i e b e r g, Mitt. d. Yenaer Reichsanst., Marz, 1921. ¹⁰ W. H. W o n g, Bull. Geol. Soc. China, 2, № 1—2 (1923).

Е. А. ЧЕРЕМИСИНОВА

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ МГИНСКОГО МОРЯ
(НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ДИАТОМОВОГО АНАЛИЗА)

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 25 I 1959)

Морские межледниковые отложения на р. Мге впервые изучались Н. В. Потуловой⁽⁷⁾; диатомовые исследовали Г. Брандер⁽¹⁰⁾, Н. В. Анисимова⁽¹⁾ и В. С. Порецкая⁽⁶⁾; пыльцу — И. М. Покровская⁽⁵⁾, фауну — М. Э. Скороход⁽⁸⁾ и М. А. Лаврова⁽³⁾. Однако по вопросу об их возрасте и стратиграфическом положении до сих пор нет единого мнения. Это объясняется сложной физико-географической обстановкой, которая существовала в данном районе в межледниковое время.

Детальное изучение диатомовой флоры, произведенное в настоящее время, позволяет восстановить своеобразную палеогеографию мгинского моря.

Материалом для работы послужили образцы мгинских глин, полученные от О. М. Знаменской. Для сравнения изучены морские межледниковые глины на р. Нева, в котловине Ладожского озера, в Ю. Прионежье, в бассейне р. Онеги и на Кольском полуострове.

В мгинских морских глинах найдена богатая диатомовая флора. В разрезе скважины № 3 она представлена рядом сменяющих друг друга комплексов (рис. 1). Они отражают три фазы в развитии бассейна: начало трансгрессии моря, конец ее и, наконец, регрессию морских вод. Каждый из этих комплексов весьма своеобразен и аналогов ему мы не знаем.

Фаза I — начало трансгрессии. В основании разреза в глинах с полосчатой слоистостью находится самый древний комплекс диатомовых — мариногляциальный. Он складывается из древних пресноводных видов холодноводных и реликтовых (*Cocconeis disculus* (Schum.) Cl., *Diplo-neis domblittensis* (Grun.) Cl.) и ряда морских (*Hyalodiscus scoticus* (Ktz) Grun., *Grammatophora oceanica* var. *macilenta* (W. Sm.) Grun.).

Преобладают бентонические виды, что свидетельствует о мелководности бассейна (20 м). Такое сочетание холодноводных древнечетвертичных форм с морскими неизвестно нам в современных ассоциациях. Оно отражает начало проникновения морских вод в приледниковые озера. Климат в начале морской трансгрессии был холодным (преобладает *Pinus* и *Polypodiaceae*).

Выше по разрезу (песчанистые глины) находим богатую солоноватоводную флору. Преобладают виды, имеющие оптимум развития при температуре вод 1—3° и солености 4—8% (*Thalassiosira baltica* (Grun.) Ostf. — круг форм, *Achnanthes taeniata* Grun.), а также морские арктические и арктобореальные виды (*Coscinodiscus curvatulus* Grun. и др.).

Это было начало существования мгинского моря. В то время оно представляло собой ряд холодных, сильно опресненных котловин (Ладожская, Онежская, Финский залив) и приливов, соединяющих их. Благодаря преобладанию бассейнов от приледниковых озер, опоясывающих Балтийский щит, здесь установился своеобразный режим — низкая температура воды и крайне сильное опреснение. Образовались зоны переходной (меняющейся) солености самого широкого диапазона — от почти пресной воды до морской. Климат оставался холодным и влажным. В таких условиях формиро-

вался холодноводный реликтовый комплекс лагун. Своим существованием он обязан своеобразной палеогеографической обстановке, сложившейся после максимального оледенения. Сохранению и развитию его способствовали колебания береговой линии моря (а следовательно — солёности, глубины и температуры), что вызывало богатое формообразование среди солоноватоводных эвригалинных диатомовых. Поэтому в различных участках он представлен различными взаимно викарирующими видами.

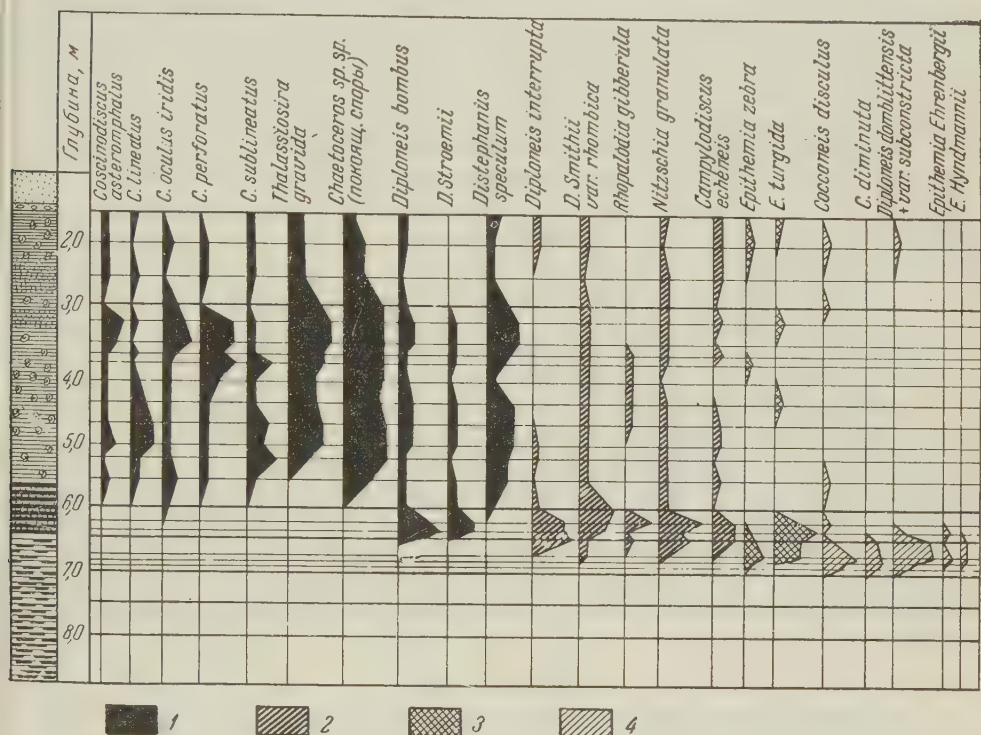


Рис. 1. Диатомовая диаграмма скважины № 3 на р. Мге. 1 — морские виды, 2 — солоноводные виды, 3 — пресноводно-солоноватоводные виды, 4 — пресноводные виды

Данный комплекс в современных морях аналогов не имеет. Он прослеживается в межледниковых разрезах на р. Неве (Рыбачкое), в котловине Ладожского озера, в южном Прионежье и других местах, т. е. в межледниковых бассейнах, расположенных по периферии Балтийского щита.

Фаза II — максимум морской трансгрессии. Выше по разрезу залегают плотные темно-серые глины с раковинами моллюсков. Данные слои содержат комплекс морских неритических и океанических видов — *Coscinodiscus*, *Thalassiosira* и *Chaetoceros* — до 90% от общего состава (встречены также формы, обитающие на литорали и сублиторали). Преобладают споры *Thalassiosira gravida* Cz. и *Chaetoceros* (*Ch. mitra* (Bail.) Cl., *Ch. affinis* Lauder, *Ch. seiracanthus* Grun., *Ch. subsecundus* (Grun.) Hust., *Ch. Mülleri* Lemm и др.), а также свыше 15 видов древнего планктонного рода *Coscinodiscus* *C. perforatus* fo. *genuina* A. Cl., *C. antiquus* (Grun.) A. Cl., *C. oculus iridis* Ehr., *C. asteromphalus* Ehr., *C. lineatus* Ehr. и др., среди них ряд вымерших, в современных морях не встречающихся. Данный комплекс свидетельствует о высокой морской солёности мгинского моря (25—30‰) и глубине не менее 50—75 м. В современных морях аналогичных ассоциаций мы не знаем.

С точки зрения температурного режима состав диатомовых своеобразен: наряду с широко распространенными аркто-бореальными видами встречаются

ся тепловодные земские (*Coscinodiscus perforatus* fo. *genuina* A. Cl., *C. antiquus* (Grun.) Cl., *Actinoptychus areolatus* A. S., *Diploneis bombus* (Ehr.) Cl.), поступившие сюда с теплыми течениями из Северного моря и Атлантики. По направлению от Мги на восток, т. е. к Ладожскому и Онежскому озерам, количество земских видов в отложениях уменьшается, а холодноводных — увеличивается. Указанные глубоководные отложения, залегающие на холодноводных лагунных фациях, выделяются в горизонт максимума трансгрессии (Мга, Нева, котловина Ладожского озера, Ю. Прионежье, Повенец).

В это время морские бассейны Балтийско-Беломорского водораздела соединялись с земским морем. Образовалось Балтийско-Беломорское межледниковое соединение, хорошо изученное М. А. Лавровой (⁴), Г. И. Горечким (²) и А. Клеве-Эйлер (¹¹).

С севера из бореального моря в пролив поступали тепловодные формы. Мы находим их в северной части Онежского озера.

Фаза III — начало регрессии моря. Отложения этой фазы наблюдаем в верхних горизонтах скважины № 3. Но особенно четко эта регрессивная фаза выражена в обнажении № 4, на правом берегу р. Мги. Морские глины с углистыми промазками, песчаными прослойками и вивианитом вскрываются здесь в 4-метровом обнажении и уходят под урез реки. Они содержат комплекс солоноводных, эвригалинных видов: *Coscinodiscus lacustris* var. *septentrionalis* Grun. и др.; среди них холодноводные: *Thalassiosira baltica* var. *fluviatilis* A. Cl., *Coscinodiscus curvatules* Grun., *Achnanthes taeniata* Grun. и пресноводно-солоноватоводные *Epithemia sorex* Ktz., *E. turgida* (Ehr.) Ktz. Комплекс свидетельствует о значительном опреснении и регрессии моря. В верхних горизонтах фации мелющей лагуны чередуются с пресноводными (колебания береговой линии).

Конец существования мгинского моря наиболее отчетливо выражен в разрезе на р. Неве. Здесь лагунные отложения сменяются пресноводными, озерными (прибрежное болото). На них залегают морена валдайского оледенения.

В ы в о д ы

1. Диатомовый анализ показывает, что гидрологический режим (температура, соленость, глубина) и границы распространения мгинского моря за время его существования сильно изменялись.

Эти изменения связаны со своеобразной палеогеографической обстановкой, сложившейся по окраине Балтийского щита к концу максимального оледенения.

2. Сначала здесь в древних приледниковых озерах образовывались ленточные глины. На них залегают глины с полосчатой слоистостью и с мариногляциальным комплексом диатомовых, свидетельствующим о притоке морских вод в приледниковые озера. По-видимому, в это время, по мнению М. А. Лавровой, мигрировала в Балтику *Portlandia* (*Ioldia*) *arctica* Gray. Климат был холодным.

3. По мере отступления ледника приток морских вод в приледниковые бассейны усилился. Образовались мелководные опресненные участки мгинского моря с низкой температурой воды и сильно меняющейся соленостью. Преимущество их от приледниковых озер обусловила своеобразный холодноводный облик диатомовой флоры в данных горизонтах.

4. В комплексе глубоководных глин встречается ряд тепловодных (земских) видов, поступивших сюда с теплыми течениями из Северного моря и Атлантики (горизонт максимума трансгрессии). В это время распространение мгинского моря было максимальным. Глубины его достигали не менее 50—75 м. Через Балтийско-Беломорский водораздел мгинское море соединялось с бореальным (находки фауны и диатомовых на Беломорско-Балтийском канале). Теплые течения по пути своего следования значительно повышали температуру вод мгинского моря, в изолированных же участках она была ниже.

5. Начало регрессии морских вод совпадает с климатическим оптимумом межледниковья (см. пыльцевую диаграмму в ⁽¹²⁾). Постепенно прекращается приток теплых вод, мгинское море мелеет, и вновь устанавливается холодноводный лагунный режим с преобладанием видов, развитых во флоре лагуны ранее.

6. Такой сложный состав диатомовой флоры привел ряд исследователей к неверному представлению о возрасте мгинских отложений. Между тем, холодноводный характер мгинские глины имеют только в нижней части разреза (мариногляциальная и лагунная стадии). Изучение диатомовых морской фазы мгинского моря показывает тесную связь его с земской трансгрессией (проникновение тепловодных видов).

7. Таким образом, диатомовая флора устанавливает днепровско-валдайский возраст мгинских морских глин. Эта датировка дана ранее по фауне М. А. Лавровой ⁽³⁾ и М. Э. Янишевским ⁽⁹⁾.

Поступило
24 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Анисимова, ¹ Диатомовый анализ, под ред. А. Н. Криштофовича, кн. 1, 1949. ² Г. И. Горецкий, Вопросы географии, сборн. 12 (1949). ³ М. А. Лаврова, Тр. Сов. секц. Асс. по изуч. четвертич. периода Европы, в. 4 (1939). ⁴ М. А. Лаврова, Тр. II Всесоюз. геогр. съезда, 2, 1948. ⁵ И. М. Покровская, Тр. Сов. секц. Асс. по изуч. четвертич. периода Европы, в. 2 (1936). ⁶ В. С. Порецкая, Уч. зап. ЛГУ, № 191, сер. биол., в. 40 (1955). ⁷ Н. В. Потуллова, Геол. вестник, 4, № 1—6 (1921). ⁸ М. Э. Скороход, Матер. по четвертич. геол. СССР, 1, 1932. ⁹ М. Э. Янишевский, Тр. ГГРУ, в. 78 (1931). ¹⁰ G. Brander, C. R. Soc. geol. Finlande, № 10, 109 (1937). ¹¹ A. Cleve-Euler, Beih. Bot. Centralbl., Abt. B, 60, 3 (1940). ¹² О. М. Знаменская, ДАН, 129, № 2 (1959).

В. В. БАКАКИН, В. Б. КРАВЧЕНКО и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ДАНБУРИТА

$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ И ХЕРЛБУТИТА $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$

Структура данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, боросиликатного аналога анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, была определена в 1930 г. Данбаром и Махачки ⁽¹⁾ методом проб и ошибок. Авторы не ставили перед собой задачу точного определения параметров структуры, имея в распоряжении всего лишь 57 рефлексов. В результате при правильном общем мотиве многие межуатомные расстояния в структуре вызвали серьезные возражения. В настоящей работе 21 параметр структуры данбурита установлен прямыми методами, которые описаны в ^(2, 3) и с успехом применялись за последние годы для расшифровки многопараметрических структур силикатов ⁽³⁾.

Объектом исследования послужили обломки крупных кристаллов данбурита из Тетюхе (сборы одного из авторов) и мелкие кристаллы из Пи Казанель (Швейцария), полученные из Минералогического музея АН СССР.

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов в структуре данбурита (в сотых долях от осей a , b , c)

	Данбурит I (по ⁽¹⁾)			Данбурит II		
	x	y	z	x	y	z
Ca (4)	37,5	6,2	75,0	38,6	7,3	75,0
Si (8)	5,8	18,7	43,7	5,3	19,3	44,3
B (8)	31,2	43,7	62,5	25,9	42,0	58,2
O _I (8)	20,0	10,0	50,0	19,6	6,9	50,3
O _{II} (8)	13,9	37,5	47,2	12,8	36,7	45,8
O _{III} (8)	41,7	31,2	58,3	40,1	31,4	58,3
O _{IV} (4)	0,0	18,7	25,0	98,0	16,2	25,0
O _V (4)	25,0	43,7	75,0	18,2	42,7	75,0

Малые размеры образцов (0,3—0,7 мм) и использование жесткого Мо-излучения практически делали ненужными поправки на поглощение и экстинкцию. Параметры элементарной ячейки в пределах точности совпали с приведенными в ⁽¹⁾: $a = 8,01 \text{ \AA}$, $b = 8,75 \text{ \AA}$, $c = 7,71 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Федоровская группа $D_{2h}^{16} = Pnam$ (центросимметричность структуры подтверждена статистикой интенсивностей по ⁽⁴⁾).

Основной экспериментальный материал дали развертки трех экваториальных слоевых линий вращения вокруг a , b и c (на КФОРе). Интенсивности релье-

фа оценивались с помощью марок почернения. Для 173 отражений hko обычными методами Вильсона и Вайнштейна были рассчитаны абсолютные F_{hko} и одновременно исключен температурный фактор ($B = 0,35 \text{ \AA}^2$). Полученные далее абсолютные величины единичных амплитуд U_{hko} оказались слишком малы для успешного применения неравенств Харкера—Каспара, и поэтому был введен искусственный температурный фактор ($B = 1 \text{ \AA}^2$). При определении знакомых соотношений из неравенств весьма эффективным оказался графический метод ⁽⁵⁾, с помощью которого были установлены знаки 69 амплитуд, составивших — после проверки их статистическими равенствами — опорную группу ^(2,3). Чисто статистическим методом определились знаки еще 72 амплитуд. По 141 F_{hko} со знаками (81% всех рефлексов зоны) была построена проекция электронной плотности $\sigma(xy)$, на которой четко выделились пики, соответствующие всем атомам структуры Данбара и Махачки, хотя координаты, особенно легких О и В, отличались от координат ⁽¹⁾. По полученным из

синтеза координатам были рассчитаны знаки остальных 32 амплитуд. После уточнения коэффициент расходимости R для этой проекции составлял 14,7% без нулевых рефлексов и 16,2% с нулевыми (в обоих случаях до $\sin \vartheta / \lambda = 1,05$).

Аналогично была построена проекция $\sigma(yz)$. Здесь с помощью неравенств определенлся 51 рефлекс $0kl$ из общего их числа 97. Статистическим методом, исходя из этой опорной группы, были получены знаки еще

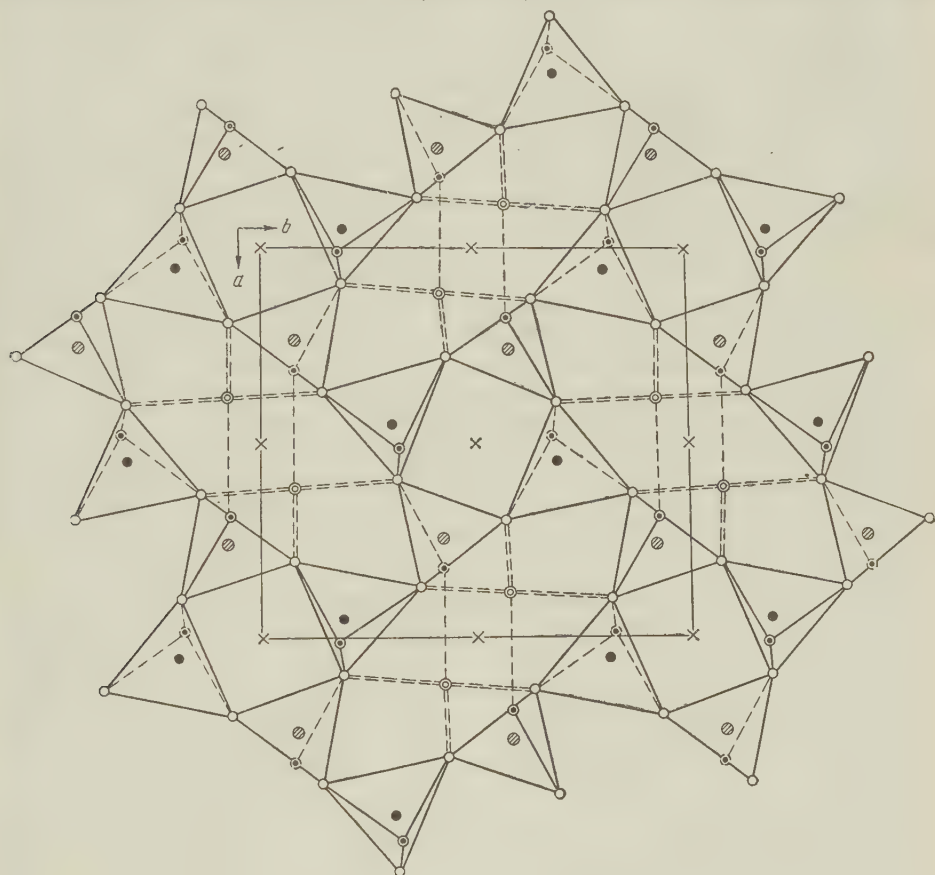


Рис. 1. Проекция xy структуры данбурита. Светлые кружки — атомы O, двойные — катионы Ca, заштрихованные — Si и заштрихованные — B. Отмечены точками атомы O, лежащие в зеркальных плоскостях (на высотах 0,25 и 0,75 c). Крестики — центры инверсии

33 рефлексов. Знаки остальных 13 F_{0kl} рассчитаны по координатам первой проекции $\sigma(yz)$, построенной по $51 + 33 = 84 F_{0kl}$ (86% общего числа) со знаками, определившимися прямыми методами. Коэффициент R для первоначальной проекции составлял 22,4%: после уточнения он снизился до 17,3% без нулевых рефлексов и 18,9% с нулевыми (также до $\sin \vartheta / \lambda = 1,05$).

Полученные нами координаты всех атомов структуры данбурита приведены в табл. 1; там же для сравнения даны координаты до Данбару и Махачки (в установке $Pnam$). На рис. 1 воспроизведена проекция структуры на плоскость xy .

Структура $CaB_2Si_2O_8$ близка к структуре анортита $CaAl_2Si_2O_8$ с чередованием в каркасе четырех- и восьмичленных колец из кремнекислородных и борокислородных тетраэдров. В структуре данбурита, однако, весьма характерно выступает зеркальная плоскость, параллельная xy ; она связывает Si-тетраэдры и β -тетраэдры соответственно в диортогруппы Si_2O_7 и B_2O_7 , которые можно считать основными звеньями трехмерного каркаса. В этих

зеркальных плоскостях лежат центральные атомы О (IV и V) диортогрупп, а также атомы Са. Прочие атомы все в общих положениях.

Атомы Са находятся в характерных для этого катиона во многих структурных семивершинниках (тригональная призма плюс полуоктаэдр), которые вытянуты в колонки вокруг винтовых осей 2_1 , параллельных оси z в серединах псевдоквадратного основания (xy) ячейки. В вершины (псевдо)квадрата и в центр его проектируется (рис. 1) тетрагональное (4) кольцо из 2×2 диортогрупп. За счет зеркальной плоскости диортогруппы оказываются вписанными в тригональные призмы, но центральные атомы О (IV и V) весьма значительно смещены из центра призмы, и таким образом, валентный угол $\text{Si} - \text{O}_{\text{IV}} - \text{Si}$ составляет 133° , а $\text{B} - \text{O}_{\text{V}} - \text{B}$ равен 129° .

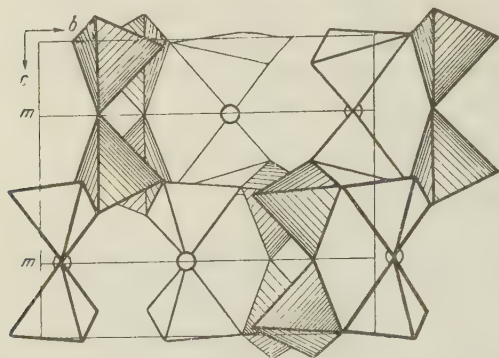


Рис. 2. Проекция yz структуры данбурита в координационных полиэдрах. Штриховкой выделены тетраэдры SiO_4

Расстояния $\text{Si} - \text{O}$ равны $1,62 - 1,64 \text{ \AA}$ (под Данбару — Махачки $1,46; 1,51; 1,60; 1,64 \text{ \AA}$). Ребра SiO_4 -тетраэдра: $2,60 - 2,73 \text{ \AA}$ ($2,47 - 2,63 \text{ \AA}$). Расстояния $\text{B} - \text{O}$: $1,44; 1,46; 1,49$ и $1,51 \text{ \AA}$ ($1,11; 1,41; 1,73; 1,90 \text{ \AA}$). Ребра BO_4 -тетраэдра в пределах $2,28 - 2,51 \text{ \AA}$ ($2,16 - 2,87 \text{ \AA}$). Семь расстояний $\text{Ca} - \text{O}$ от $2,37$ до $2,47 \text{ \AA}$ (см. табл. 2), следующие $\text{Ca} - \text{O}$ равны $3,02 \text{ \AA}$ и выше*.

Таблица 2

Межатомные расстояния в данбурите и баланс валентностей

SiO_4 -тетраэдр		BO_4 -тетраэдр	
$\text{Si} - \text{I} = 1,64$	$\text{I} - \text{II} = 2,69$	$\text{B} - \text{I} = 1,51$	$\text{I} - \text{II} = 2,28$
$\text{Si} - \text{II} = 1,64$	$\text{I} - \text{III} = 2,65$	$\text{B} - \text{II} = 1,49$	$\text{I} - \text{III} = 2,45$
$\text{Si} - \text{III} = 1,62$	$\text{I} - \text{IV} = 2,73$	$\text{B} - \text{III} = 1,46$	$\text{I} - \text{V} = 2,51$
$\text{Si} - \text{IV} = 1,62$	$\text{II} - \text{III} = 2,60$	$\text{B} - \text{V} = 1,44$	$\text{II} - \text{III} = 2,43$
	$\text{II} - \text{IV} = 2,68$		$\text{II} - \text{V} = 2,35$
	$\text{III} - \text{IV} = 2,65$		$\text{III} - \text{V} = 2,39$
Са-полиэдр		Баланс валентностей	
(2) $\text{Ca} - \text{I} = 2,44$		(2) $\text{O}_{\text{I}} = 2 + 1/28$	
(2) $\text{Ca} - \text{II} = 2,42$		(2) $\text{O}_{\text{II}} = 2 + 1/28$	
(2) $\text{Ca} - \text{III} = 2,47$		(2) $\text{O}_{\text{III}} = 2 + 1/28$	
(1) $\text{Ca} - \text{V} = 2,37$		(1) $\text{O}_{\text{IV}} = 2,0$	
		(1) $\text{O}_{\text{V}} = 2 - 3/14$	
		Контроль: $6/28 = 3/14$	

Одновременно с данбуритом нами исследовался хёрлбутит $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, т. е. бериллофосфатный аналог данбурита (анортита). В (6) было показано, что несмотря на близкие с данбуритом физические характеристики и параметры решетки, хёрлбутит все же явно моноклинный ($a = 8,29 \text{ \AA}$; $b = 7,80 \text{ \AA}$; $c = 7,81 \text{ \AA}$; $\beta \approx 90^\circ$; федоровская группа $\text{C}_{2h}^5 = P2_1a$) и его структура не может быть отождествлена со структурой данбурита, хотя тот же рентгеновский анализ вскрывает и много общего. Рентгенограммы близки, но явно выступает отсутствие двух (из трех) плоскостей макросимметрии.

Экспериментальный материал (кфорограммы) состоял из $184F_{hko}$, $171F_{h0l}$ и $157F_{0kl}$ (Мо-излучение). С помощью тех же прямых методов определились координаты более тяжелых атомов, которых оказалось достаточно для расчета знаков и построения проекций электронной плотности. На проекции

* Обращает на себя внимание чрезвычайная близость всех семи расстояний $\text{Ca} - \text{O}$. Обычно в Са-семивершинниках одно-два таких расстояния сильно уменьшены ($\sim 2,25 \text{ \AA}$), и одно-два сильно увеличены ($\sim 2,65 \text{ \AA}$).

$\varepsilon(y, z)$ отчетливо выделились все атомы, входящие в формулу, не исключая Ве (относительная высота его пика 45, при высотах: Са — 560, Р — 350 и О — 125). После уточнения коэффициент расходимости для этой проекции стал $R = 17,5\%$, по всем ненулевым рефлексам до $\sin \vartheta/\lambda = 1,05$. Координаты атомов даны в табл. 3. Все атомы в общих положениях, но мы воздержались от приведения координат x до тех пор, пока они не будут уточнены. На рис. 2 и 3 изображены обе структуры — данбурита и хёрлбутита — в проекции yz , которая наиболее полно отражает сходство и в то же время различие двух, несомненно, близких по структуре минералов.

В этой проекции у данбурита особенно четко выступает зеркальная плоскость, в которой располагаются атомы Са и которая сдвигает SiO_4 и VO_4 -тетраэдры в индивидуальные диортогруппы с помощью лежащих в этой плоскости атомов O_{IV} и O_{V} .

В хёрлбутите общая схема расположения атомов та же, но нет диортогрупп, нет зеркальной плоскости, которая была геометрической причиной существования этих групп. В хёрлбутите вдоль оси z под каждым PO_4 -тетраэдром находится BeO_4 -тетраэдр и наоборот, причем значительная разница в рассеивающей способности Ве и Р позволяет надежно фиксировать это разделение на рентгенограммах. Каркас из тетраэдров двух сортов в хёрлбутите одинаков с каркасом в данбурите, но в последнем каждый тетраэдр сцеплен (общими О-вершинами) с одним себе подобным и с тремя другого сорта, тогда как в хёрлбутите каждый PO_4 -тетраэдр сцеплен с четырьмя BeO_4 -тетраэдрами и наоборот. Это, очевидно, является следствием большого различия зарядов у Be^{2+} и P^{5+} и иллюстрирует (в отношении P^{5+}) правило (Паулинга), согласно которому в структуре с несколькими сортами полиэдров катионы с большой валентностью и малым координационным числом стремятся не иметь общих геометрических элементов (в данном случае общих вершин).

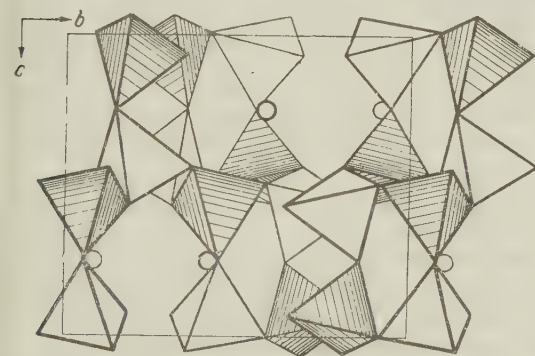


Рис. 3. Проекция yz структуры хёрлбутита в координационных полиэдрах. Штриховкой выделены тетраэдры PO_4

Отметим также, что рассмотренные черты большого сходства и в то же время различия данбурита и хёрлбутита можно считать решающим аргументом для отнесения данбурита в группу каркасных силикатов вопреки высказываниям некоторых минералогов (в том числе автора первой структуры данбурита Ф. Махачки), которые хотели бы считать этот минерал островным силикатом.

Поступило
3 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Dunbar, F. Machatschki, Zs. Kristal., 76, 133 (1930). ² Н. В. Белов, И. М. Руманова, Тр. Ин-та крист., 9, 103 (1954). ³ П. В. Павлов, Н. В. Белов, Кристаллография, 4, 324 (1959). ⁴ Е. С. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta Crystal., 3, 216 (1950). ⁵ С. В. Борисов, П. В. Павлов, Н. В. Белов, Кристаллография, 3, 46 (1958). ⁶ В. В. Бакакин, Н. В. Белов, ДАН, 125, № 2 (1959). ⁷ F. Machatschki, E. Stadner, Anz. Oesterr. Akad. Wiss. Math.-Naturwiss. Kl., 90, 1, 26 (1953).

В. А. КОРНЕТОВА

ВОДНЫЙ ФОСФАТ БЕРИЛЛИЯ — МОРАЕЗИТ — В ПЕГМАТИТАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 2 VI 1959)

Впервые водный фосфат бериллия — моразит ($\text{Be}_2[\text{OH}(\text{PO}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) был описан в конце 1953 г. Линдбергом, Пекора и Барбоза ⁽²⁾ в пегматитах Сапукайя (провинции Минас Жераес, Бразилия) в виде белых радиально-лучистых сростков кристаллов, выполняющих пустотки в альбите. В пегматитах Сапукайя встречаются кварц, микроклин-пертит, берилл, мусковит, большие массы трифилина, а также гетерозита, достигающие веса в несколько тонн. Моразит в этих пегматитах ассоциирует с фронделитом, файеитом, гюролитом, чилдренитом и другими многочисленными поздними фосфатами, часто встречаясь либо непосредственно в берилле, либо около него.

При изучении минералогии одного из пегматитовых полей Восточного Забайкалья нами был встречен неизвестный минерал, по внешнему виду напоминающий цеолит, который при изучении оказался моразитом. В пегматитах СССР этот редкий минерал встречен впервые.

Пегматитовое тело, в котором был найден моразит, залегает в толще углестых кварцево-сланцев. Строение его блоковое. Центральные части тела слагаются альбитизированным кварц-сподуменовым агрегатом, в котором содержание сподумена достигает примерно 20—25%. Особенно в краевых частях пегматит сильно альбитизирован, а участками имеет место обильное отложение кварца. Альбит представлен крупнозернистой разновидностью, лишь местами переходя в мелкопластинчатый клеветандит или в мелкокристаллический альбит. Из ранних минералов, помимо альбитизированного микроклина и сподумена, присутствуют кварц, берилл, мусковит, марганцевый апатит интенсивно-зеленой окраски, спессартин, а с альбитом ассоциируют касситерит, минералы группы танталита колумбита, зеленые слюды. В многочисленных мелких пустотках в альбите встречаются хорошо ограненные кристаллы кварца, альбита, адуляровидного позднего микроклина, пластинчатого апатита, а в некоторых — гидроксил-гердерит и средние члены изоморфного ряда чилдренита — эосфорита ⁽¹⁾. В участках развития больших блоков кварца и позднего кварца встречаются крупные кристаллы эосфорита и обильные скопления окислов железа и марганца. Моразит был встречен в пустотках в среднекристаллическом альбите в виде радиально-лучистых сростков и розеток кристаллов (рис. 1 и 2). Стенки пустоток часто были покрыты рыжеватыми окислами Fe. Цвет радиально-лучистых сростков — белый, со слегка розовато-желтоватым оттенком. По мере удаления от стенки пустотки волоконца становятся белыми, вытягиваются в изолированные игольчатые полупрозрачные кристаллы размером до 1 мм при толщине в 0,1 мм, имеющие едва различимые грани головки. Размер радиально-лучистых скоплений волокнистых кристаллов достигает примерно 1 см в диаметре. В изломе розетки имеют очень приятный шелковистый блеск. Минерал необыкновенно чист и почти совершенно свободен от включений других минералов, если не считать отдельных изолированных кристалликов прозрачного двухконечного кварца, которые выпадают из агрегата при

легком прикосновении к ним. Удельный вес, определенный В. С. Амелиной, оказался равным 1,80. В иммерсионном препарате под микроскопом моразит прозрачен; наблюдается спайность, параллельная длинной стороне волоконец, а также еще одно направление спайности, перпендикулярное первому. В столбике-пучке кристаллов минерал вообще не погасает, так как гаснет то одно, то другое волоконец не одновременно, что в целом составляет минерал лишь слабо меркнуть, но не угасать полностью. Волоконца в пучках имеют то отрицательное, то положительное удлинение. Это вызывается такой оптической ориентировкой минерала, при которой N_m направлено по удлинению волокнца. В очень тонких изолированных монокристаллах удалось установить N_m : $C = \sim 12^\circ$, $N_g \leq 1,491 \pm 0,0015$, $N_m \geq 1,482 \pm 0,0015$, $N_p < 1,4635 \pm 0,001$ (очень немногим меньше). Вследствие того, что минерал раскалывается либо параллельно плоскости $N_g - N_m$, либо $N_m - N_p$, полное двулучепреломление его (0,028) наблюдать не удается, и он имеет



Рис. 1. Выполнение моразитом (М) пустотки в пегматите. Видны отдельные кристаллы. 7×

в этих срезах, естественно, заниженное (либо 0,008, либо 0,020) двулучепреломление. Спектральный анализ, выполненный С. И. Неволиной в спектральной лаборатории Минералогического музея АН СССР, обнаружил следующие содержания: $Be > 1\%$ (оч. сильн.), P много (оч. сильн.), Si 0,05—0,5% (средн.), Fe 0,1% (средн.), Mg 0,005% (слаб.), Al 0,0005—0,005% (оч. слаб.), Ca 0,0005—0,005 (оч. слаб.), Cu — следы.

Сравнение данных химического анализа моразита Бразилии ⁽²⁾ и микрохимического анализа моразита из пегматитов Восточного Забайкалья обнаруживает значительную близость составов (см. табл. 1).

Таблица 1

	Моразит, Бразилия			Моразит, В. Забайкалье *		
	содержание, %	атомн. колич. катиона	атомов в 1 ячейке при $Z = 12$	содержание, %	атомн. колич. катиона	атомн. колич. пересчит. на 1Р ($k = 2,014$)
P_2O_5	34,76	0,4906	P 11,9	35,23	0,4964	P 1
BeO	25,28	1,0124	Be 24,5	23,93	0,9562	Be 1,927
Fe_2O_3	0,11					
H_2O	39,80	4,4240	H 107,2	39,19	4,3540	H 8,770
я. о.	0,30					
Сумма	100,25			98,35**		

* Аналитики Т. И. Иванова и Н. А. Кузнецова (Всесоюзный институт минерального сырья).

** В микрохимическом анализе несколько занижено количество BeO и H_2O и тем самым несколько мала общая сумма (98,35%).

Обращает на себя внимание чистота исследуемого материала. Лишь несколько повышено содержание Fe, что можно объяснить обилием окислов



Рис. 2. Радиально-лучистое скопление кристаллов морезита (M). 7×

железа, покрывающих стенки полости, и, возможно, проникающих по волосным трещинкам в минерал, окрашивая его в желтовато-розоватый цвет.

Таблица 2

Морезит, Бразилия. Fe-излуч., Мп-фильтр		Морезит, В.Забайкалье. Fe-излуч., 2R=57,3; d=0,6		Морезит, Бразилия. Fe-излуч., Мп-фильтр		Морезит, В.Забайкалье. Fe-излуч., 2R=57,3; d=0,6		Морезит, Бразилия. Fe-излуч., Мп-фильтр		Морезит, В.Забайкалье. Fe-излуч., 2R=57,3; d=0,6	
I	d _α , Å	I	d _α , Å	I	d _α , Å	I	d _α , Å	I	d _α , Å	I	d _α , Å
10	7,00	10	6,8			3	2,27	1	1,409	6	1,409
4	6,15	5	6,244	2	2,141	8	2,13	1	1,396		
	5,28	7	5,26	1	2,116			1	1,378	9	1,374
		4	4,59	4	2,050			1/2	1,359		
6	4,24	8	4,19			9	2,04	1/2	1,341		
		3	3,90	3	1,998	8	1,995	1/2	1,333	5	1,336
1/2	3,70			2	1,964			1/2	1,316		
1	3,54	8	3,55	2	1,937	7	1,928	1/2	1,307	4	1,304
1	3,49			1	1,870			1/2	1,289	4	1,289
1/2	3,35					7	1,859	1/2	1,274	4	1,275
9	3,273	10	3,24	1/2	1,843			1/2	1,262		
3	3,198			1/2	1,813	7	1,807	1/2	1,251		
3	3,075			3	1,757	8	1,754	1	1,245	4	1,245
6	3,023	10	2,99	1/2	1,738			1/2	1,229		
1/2	2,910			1/2	1,720			2	1,220	7	1,220
6	2,819	7	2,81	1/2	1,677	4	1,673			6	1,202
3	2,753	3	2,75	1	1,651			1/2	1,190		
1/2	2,685			2	1,639	8	1,633	1	1,183	10	1,183
1	2,632					2	1,590			6	1,160
		3	2,56	1/2	1,586					7	1,145
1	2,479			1/2	1,571					7	1,119
1	2,458	3	2,45	1/2	1,560					7	1,097
1	2,405			1/2	1,512	7	1,564			7	1,093
2	2,354			1	1,492					6	1,063
4	2,325	8	2,31	1/2	1,472					7	1,057
1/2	2,291			2	1,440	7	1,490			7	1,038
										3	1,025
										7	1,014
						7	1,442			3	1,003

В химическом анализе, проводимом Линдберг и др. ⁽²⁾, содержание Fe_2O_3 в мораезите достигает 0,11%. Сравнение порошкограммы мораезита из Бразилии и порошкограммы, выполненной М. Т. Янченко, обнаруживает полную идентичность сравниваемых минералов (табл. 1), причем измерения, произведенные М. Т. Янченко, во многих случаях ближе к теоретически вычисленным, нежели измерения Линдберга.

Как и в пегматитах Сапукайя, в описываемом нами случае мораезит развивается за счет берилла; в разрушенных бериллах в избытке наблюдаются розетки волокнистых кристаллов мораезита. На месторождении любопытны процессы растворения берилла, приводящие к образованию сначала кальциевого фосфата бериллия — гидроксил-гердерита, а затем более низкотемпературного, уже бескальциевого фосфата — мораезита. При обилии на месторождении поздних фосфатов железа, марганца и алюминия обращает на себя внимание простота и чистота состава мораезита. Содержание BeO в минерале (25%), почти в 2 раза превышающее содержание в берилле (13%), свидетельствует о своеобразных условиях, при которых происходило накопление бериллия в некоторых минералах на поздних этапах гидротермальной деятельности пегматита.

В пределах СССР следует ожидать вероятное нахождение мораезита в аналогичных по вещественному составу пегматитах Казахстана, для которых А. И. Гинзбург отмечает гердерит.

Минералогический музей
Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Корнетова, Тр. Мин. музея, 1957. ² M. L. Lindberg, W. T. Pesson, A. L. de M. Barbosa, Am. Min., 38, № 11—12, 1126 (1953).

Л. А. КУПРИЯНОВА

ПЫЛЬЦА И СПОРЫ ЗАПАДНОАФРИКАНСКИХ МАНГРОВ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 15 VII 1959)

Одной из задач палеоботаников, и в частности палинологов, работающих в области палеоботаники, является выяснение вопроса о том, какие растения произрастали в прошлые эпохи, как они сочетались, какие растительные группировки образовывали; на основании реконструкции последних складываются представления о ландшафтах прошлого.

Одной из характернейших растительных группировок земного шара, которая может быть показателем определенных климатических и экологических условий, являются мангровые заросли. Мангры широко распространены в экваториальных тропических странах, в зоне приливов и отливов, приурочены к устьям рек, впадающих в океаны, и к заливам океанических побережий Азии, Африки и Америки. Флористический состав зарослей небогат. Азиатские и восточноафриканские заросли содержат 16—20 видов, а западноафриканские и южноамериканские еще беднее и представлены 3—4 основными видами.

Нахождение в геологических отложениях пыльцевых зерен представителей мангр могло бы способствовать выяснению климата прошлого, близости океана, экваториальности положения территории, а также времени возникновения мангровой растительной группировки и распространения ее в прошлом.

Пыльца и споры описываемых здесь западноафриканских представителей мангровых зарослей были собраны мною в 1954 г. во время экскурсии по Гвинее после VIII Международного ботанического конгресса. Исключение представляет пыльца *Elaeis guineensis* L., взятая в гербарии Ботанического института АН СССР с образцов, произраставших в Рио-де-Жанейро.

Пальма *Elaeis* не является представителем зарослей, но ее можно видеть почти всегда в лесах в непосредственной близости от зарослей, пыльцы она продуцирует очень много, поэтому нахождение пыльцы пальмы *Elaeis* в мангровом комплексе вполне возможно.

Следует отметить здесь также то, что пыльца в пыльниках *Avicennia nitida* Jacq. и *Laguncularia racemosa* Gaertn., по-видимому, вырабатывается в очень незначительных количествах. Этот факт представляет некоторый биологический интерес, особенно в связи со спецификой растений мангров, например, наличие вивипарии у ризофоры и авицении.

Сем. PTERIDACEAE

Acrostichum aureum L.

Рис. № 1, 9

Споры трехлучевые, сплюснутые, в очертании округло-треугольные, 49,5—60 μ в диаметре; трехлучевой рубец отчетливо выражен, с длинными лучами, не достигающими экватора; периспорий часто после обработки сохраняющийся, с неравнобугорчатой скульптурой, на дистальной стороне бугорки более крупные, чем на проксимальной; толщина оболочек 4 μ .

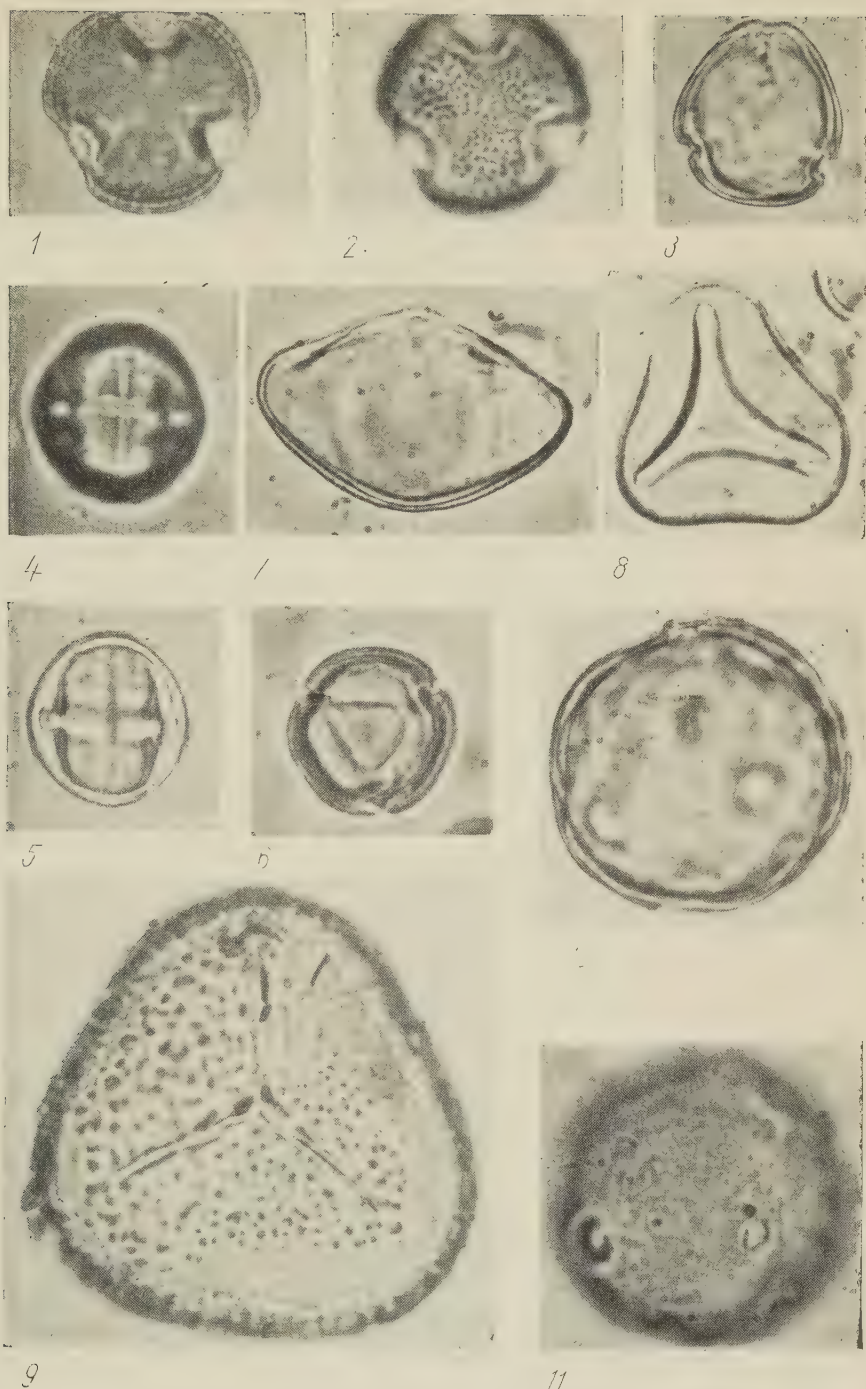


Рис. 1. 1, 2 — *Avicennia nitica* Jacq.; 3 — *Laguncularia racemosa* Gaertn.; 4—6 — *Rhizophora racemosa* G. F. W.; 7, 8 — *Elaeis guineensis* Jacq.; 9 — *Acrostichum aureum* L.; 10, 11 — *Banisteria leona* Cav. Увел. 1000X, мм.

Сем. PALMAE
Elaeis guineensis Jacq.

Рис. 1, 7, 8

Пыльцевые зерна трехщелевые, 32,4 μ в диаметре, плоско-выпуклые, треугольные, концы трехщелевого отверстия иногда притупленные, со слегка неровными краями; экзина тонкая, около 1 μ , отчетливо двуслойная, со слоями равной толщины, поверхность экзины зернистая; кроме трехщелевых зерен, в препарате изредка встречаются однощелевые зерна размером 30,6 \times 18,7 μ .

Сем. COMBRETACEAE
Laguncularia racemosa Gaertn.

Рис. 1, 3

Пыльцевые зерна трехбороздно-поровые, почти сферические в очертании, с полюса округло-треугольные, 22—24 μ в диаметре; борозды короткие, щелевидные, с тонкими краями; поры крупные, 5,1 μ ширины, превышающие ширину борозд; экзина тонкая, 0,8 μ , у краев пор несколько утолщенная, утолщения достигают 1,7 μ , составлены расширением мэкзинного слоя, который затем быстро выклинивается; поверхность экзины гладкая, слой нэкзины почти незаметен.

Сем. RHIZOPHORACEAE
Rhizophora racemosa G. F. W. |

Рис. 1, 4—6

Пыльцевые зерна трехбороздно-поровые, сплюснuto сферические, сферические или несколько продолговатые, в очертании с полюса треугольно-округлые, слабо трехлопастные, 18—22 μ в экваториальном диаметре, полярная ось 19—23 μ ; борозды узкие, 0,8 μ , щелевидные, тонко оттянуто-заостренные, несколько не достигающие до полюсов; поры экваториально вытянутые, с почти сливающимися концами, образуют как бы экваториальную борозду; на апокольпиях намечаются узкие полосы утоньшенной экзины, образующие треугольники; экзина гладкая, с зернистой текстурой, толстая, 1,7 μ , у краев пор значительно утолщается, достигая 2 μ .

Сем. MALPIGNIACEAE
Banisteria Leona Cav.

Рис. 1, 10, 11

Пыльцевые зерна с 5—6 порами, шаровидные, в очертании округлые, 36 μ в диаметре, поры округлые, слегка приподнимающиеся над общей поверхностью зерен, ободок слабо выражен, поры с ободком, 8,5 μ в диаметре, поровое отверстие 3,4 μ в диаметре, со слегка неровным краем, в центре поры виден тонкий и светлый край выступающей нэкзины; экзина толстая, 4,2 μ ; сэкзина гладкая, тонкая, около 0,8 μ толщиной, светлая; мэкзина бурая, толстая, 2,5 μ ; нэкзина тонкая, по толщине равная сэкзине.

Сем. AVICENNIACEAE
Avicennia nitida Jacq.

Рис. 1, 1, 2

Пыльцевые зерна трехбороздно-поровые, почти сферические, в очертании с полюса слабо трехлопастные, 27,0 μ в экваториальном диаметре; полярная ось 28,8 μ ; борозды глубокие, не достигающие до полюсов, 5,1 μ ширины в экваториальной части; мембрана борозд зернистая; экзина 2 μ тол-

щины; сэкзина толще мэкзины; столбики расставленные, с крупными булавовидными головками, образующими тегиллум; поверхность экзины крупносетчатая, стенки сетки толстые, ячейки узкие, угловатые, 0,8—1,7 μ в наибольшем диаметре.

Ботанический институт
Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. А. Баранов, Природа, № 7 (1956). ² П. А. Генкель, Фан И-сунь, Acta bot. sinica, 7, № 2 (1958). ³ J. Hutchinson, Flora of West tropical Africa, 1, part 1, London, 1927; H. Moldenke, Flora of Texas, 3, part 1. Dallas, 1942.

Т. И. ДЕРГАЧЕВА

К ВОПРОСУ АДАПТАЦИИ МОСКИТОВ К РАЗНЫМ СТЕПЕНЯМ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 6 VII 1959)

Известно, что влажность воздуха является одним из факторов, регулирующих распространение насекомых. Поэтому вполне понятен интерес к морфологическим особенностям видов, приспособленных к высокой влажности, в отличие от видов, обитающих в местностях с недостатком влаги.

Известно, что испарение влаги осуществляется в основном с поверхности трахейной системы. В соответствии с этим О. Н. Виноградская (², ³) обнаружила, что размеры торакальных и абдоминальных стигм различны у разных видов *Anopheles* и *Culicini*, приспособленных к различным экологическим условиям. Чем более сухоустойчив вид комара, тем меньше размеры его дыхалец, что позволяет сократить испарение влаги. Даже у одного и того же вида существует сезонная разница в величине стигм (³).

Благодаря высокой степени корреляции между длиной груди и длиной переднего грудного дыхальца, отношение длины переднего грудного дыхальца к длине груди, выраженное в процентах (дыхальцевый индекс), является более характерным показателем, нежели абсолютные размеры дыхалец (¹).

А. В. Долматова (⁵) изучала дыхальцевый индекс некоторых видов москитов стран с различными климата (Крым, Грузия, Таджикистан, Рио-де-Жанейро, низовья р. Амазонки) и проследила ту же закономерность, которую О. Н. Виноградская обнаружила у комаров. Наиболее сухоустойчивые из исследованных москитов, *Phlaebothomus papatasii* из Таджикистана, имели дыхальцевый индекс почти в 1,25 раза меньший, чем неотропические виды из Белем (низовья Амазонки), где годовое количество осадков почти в 19 раз больше, чем в Таджикистане. Очевидно, дыхальцевый индекс является показателем сухолюбивости или влаголюбивости москитов.

Я исследовала москитов из Агдамского района Азербайджанской ССР (годовое количество осадков 350—400 мм). Казалось бы, что в пределах одного района, в условиях одного климата не должно быть существенных различий в дыхальцевом индексе. Однако в тех случаях, когда экологически несходные виды встречаются в одной местности, они ведут себя по-разному, выбирая убежища с различным микроклиматом (Долматова, 1952 г.). В Агдамском районе в 1956 и 1958 гг. собраны москиты 9 видов, весьма различных по своей экологии: *Ph. kandelakii*, *Ph. chinensis*, *Ph. tobbi*, *Ph. perfilievi* var. *transcaucasicus*, *Ph. sergenti*, *Ph. mongolensis*, *Ph. papatasii*, *S. arpaklensis* и *S. graecovi*. Далее привожу данные только о наиболее многочисленных видах (табл. 1). Измерения дыхалец производились по методике А. В. Долматовой (⁵). Из табл. 1 следует,

что дыхальцевый индекс у изученных нами видов moskitov различен; при этом разница между парами вариационных рядов достигает подчас значительных размеров (см. табл. 2). Как будет указано ниже, эти виды moskitov приурочены к различным местам обитания.

Наиболее сухоустойчивыми из всех исследованных moskitov Агдамского района оказались самки *S. arpaklensis*. По величине их дыхальцевый индекс близок к указанному А. В. Долматовой (5) для moskitov группы «*tiputus*» из Таджикистана.

В Закавказье *S. arpaklensis* в селения залетает редко и встречается там единично, но является одним из самых массовых видов в природных биотопах:

в норах-гнездах птиц, в трещинах скал в горах, в мавзолеях на мусульманских кладбищах. Все эти убежища отличаются большей или меньшей стабильностью микроклимата. Суточные колебания температуры редко превышают 5°, тогда как на открытом воздухе амплитуда колебаний температуры зачастую была 15°. Средняя дневная температура за сезон в норах на глубине 20 см 26,1°, т. е. на 1,6° ниже температуры открытого воздуха. Относительная влажность воздуха в этих убежищах в среднем была около 60%, т. е. немногим выше дневной влажности окружающего воздуха (55%). Лет этого вида начинается при относительной влажности 65%. Наиболее влаголюбивыми оказались самцы *Ph. kandelakii*. Этот вид многочислен в селениях, богатых садами. В природных биотопах мы его почти не обнаруживали. В населенных пунктах в часы наибольшей активности *Ph. kandelakii* влажность бывает 70—85%.

Таблица 1

Соотношение длины дыхалец и длины груди у moskitov Агдамского района АзербССР

	Дыхальцевый индекс	Число исследов. особей
<i>S. arpaklensis</i> (♀ ♀)	6,98±0,09	382
<i>Ph. chinensis</i> (♀ ♀)	7,47±0,21	43
<i>S. arpaklensis</i> (♂ ♂)	7,48±0,15	123
<i>Ph. sergenti</i> (♂ ♂)	7,53±0,14	189
<i>Ph. kandelakii</i> (♀ ♀)	7,67±0,13	200
<i>Ph. chinensis</i> (♂ ♂)	7,90±0,19	71
<i>Ph. tobbi</i> (♂ ♂)	8,30±0,24	65
<i>Ph. kandelakii</i> (♂ ♂)	8,76±0,15	145

Таблица 2

Реальность разницы между парами вариационных рядов по дыхальцевому индексу у некоторых видов moskitov *

	<i>S. arpaklensis</i> ♀ ♀	<i>Ph. chinensis</i> ♀ ♀	<i>S. arpaklensis</i> ♂ ♂	<i>Ph. sergenti</i> ♂ ♂	<i>Ph. kandelakii</i> ♀ ♀	<i>Ph. chinensis</i> ♂ ♂	<i>Ph. tobbi</i> ♂ ♂	<i>Ph. kandelakii</i> ♂ ♂
<i>S. arpaklensis</i> (♀ ♀)	—	2,15	2,9	3,2	4,6	4,4	3,2	10,2
<i>Ph. chinensis</i> (♀ ♀)	—	—	0,02	0,2	0,8	1,5	2,6	5,0
<i>S. arpaklensis</i> (♂ ♂)	—	—	—	0,2	1,0	1,7	2,9	6,0
<i>Ph. sergenti</i> (♂ ♂)	—	—	—	—	0,8	1,6	2,8	6,2
<i>Ph. kandelakii</i> (♀ ♀)	—	—	—	—	—	1,0	2,3	5,7
<i>Ph. chinensis</i> (♂ ♂)	—	—	—	—	—	—	1,3	3,6
<i>Ph. tobbi</i> (♂ ♂)	—	—	—	—	—	—	—	1,6
<i>Ph. kandelakii</i> (♂ ♂)	—	—	—	—	—	—	—	—

* Выделены статистически достоверные показатели разницы (> 2,5).

Обращает на себя внимание разница в величине дыхальцевого индекса самцов и самок одного и того же вида. Особенно существенна она у *Ph. kandelakii*, несколько меньше, но все же вполне достоверна у *S. arpaklensis* и намечается у *Ph. chinensis* (возможно, что статистически достоверной

разницы для последнего вида не получилось из-за малого числа исследованных особей) (см. табл. 2). На рис. 1 представлены вариационные кривые, которые наглядно показывают наличие полового диморфизма дыхальцевого индекса. Н. П. Соколов и И. А. Тарвит⁽⁶⁾ изучали выживаемость *Ph. paratasii* в сухом воздухе при высокой температуре и обнаружили, что самцы теряют в весе гораздо больше, нежели самки. Это вполне соответствует нашим данным и объясняется большими размерами стигм у самцов и, следовательно, большим испарением влаги. Таким образом, судя по данным этих авторов, весьма вероятно, что *Ph. paratasii* также обладает половым диморфизмом грудных дыхалец. Экологическое значение этого диморфизма пока неясно. Оно было бы понятно, если бы самцы обитали, в иных, более влажных, местах, чем самки. Но выплождаются они вместе, и, как правило, самцы москитов всюду следуют за самками. Вместе с тем, вероятно, что самцам не нужно иметь таких приспособлений для уменьшения испарения влаги, ибо они пьют свободные жидкости и в любое время могут пополнить запас воды в теле.

Сезонных различий в величине стигм у москитов отметить не удалось, хотя количество осадков сильно менялось в течение сезона.

О. Н. Виноградская⁽⁴⁾ обнаружила, что размер дыхалец у окрыленных комаров зависит от температуры воды, в которой воспитывались личинки. Если температура субстрата, в котором развиваются личинки москитов, также влияет на размеры дыхалец окрыленной стадии, то отсутствие сезонной разницы в величине дыхалец у флеботомусов Агдамского района можно, по-видимому, объяснить тем, что условия мест выплода остаются более или менее стабильными в течение сезона. Это относится как к видам, обитающим исключительно в природных биотопах, так и к тем видам, которые встречаются в населенных пунктах. Дело в том, что в Агдамском районе все москиты ведут себя как экзоты. В жилые помещения они залетают только для питания и к утру все вылетают из помещения.

Очевидно, дневные их убежища, которые мы обнаруживали в норах мелких домовых грызунов у основания каменных и глинобитных стен и заборов, тоже обладают стабильным микроклиматом.

В ы в о д ы

1. Экологически различные виды москитов, обитающие в одной и той же местности, выбирают разные убежища, обладая морфологическими приспособлениями к их микроклимату. Виды, обитающие в более сухих местах (*S. arpaklensis*), имеют меньший дыхальцевый индекс, чем влаголюбивые виды (*Ph. kandelakii*).

2. У *Ph. kandelakii* и *S. arpaklensis* обнаружен половой диморфизм: самцы имеют больший дыхальцевый индекс, чем самки.

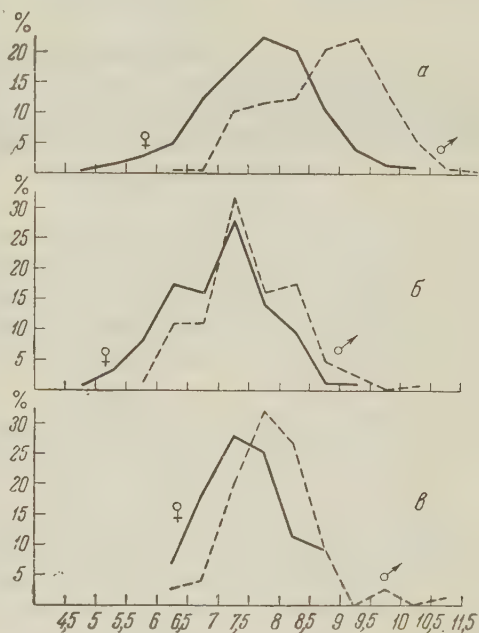


Рис. 1. Вариационные кривые изменчивости дыхальцевого индекса у *Ph. kandelakii* (а), *S. arpaklensis* (б) и *Ph. chinensis* (в)

3. Сезонного диморфизма величины дыхалец у москитов Агдамского района обнаружить не удалось, — по-видимому, в связи со стабильностью микроклиматических условий в местах выплода.

Институт малярии, медицинской паразитологии
и гельминтологии

Министерства здравоохранения СССР

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. Н. Виноградская, Мед. паразитол., 10, в. 3—4, 401 (1941). ² О. Н. Виноградская, Мед. паразитол., 14, в. 2, 28 (1945). ³ О. Н. Виноградская, Энтомологическое обозрение, 33, 157 (1953). ⁴ О. Н. Виноградская, ДАН, 112, № 2, 366 (1957). ⁵ А. В. Долматова, ДАН, 60, № 2, 285 (1949). ⁶ Н. П. Соколов, И. А. Тарвит, Бюлл. Узб. инст. эксперим. мед., в. 1 (6), 30 (1936).

Е. И. КРИЧЕВСКАЯ и Г. В. КАПИТОНОВА

**ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА МЕХАНИЗМЫ,
РЕГУЛИРУЮЩИЕ УРОВЕНЬ СВОБОДНОГО ГИСТАМИНА В ТКАНЯХ**

(Представлено академиком Л. С. Штерн 8 VII 1959)

Уровень свободного гистамина в организме определяется интенсивностью его образования и распада и возможностью его связывания и освобождения. Активация или угнетение любого из этих процессов, вызывая нарушение взаимоотношений в этой сложной системе, может быть причиной тяжелых расстройств, связанных с нарастанием свободного гистамина в крови и тканях.

Согласно работам Парро с сотр. (¹⁻⁵), большое значение в нарушении регуляции уровня гистамина может иметь подавление гистаминопексической способности крови, характерное для различных аллергических состояний.

Изучая действие ионизирующей радиации, мы (^{6, 7}) также наблюдали у белых крыс после однократной летальной дозы рентгеновских лучей значительное подавление гистаминопексической способности различных тканей и нарастание в них, непосредственно после облучения, свободного гистамина.

Задачей настоящего исследования было выяснение значения ферментативной системы гистидиндекарбоксилазы — гистаминазы в изменении уровня свободного гистамина, наблюдаемом при облучении.

Работа проводилась на белых крысах. Изучалось действие однократной летальной дозы рентгеновских лучей (800—1000г). Облучение производилось при помощи 3-трубчатого аппарата при мощности дозы 50 г/мин и фильтрах 0,5 мм Си — 0,75 мм Al. Активность гистидиндекарбоксилазы и гистаминазы изучалась в тканевой кашице, взвешенной в воде из расчета 1 : 10. Исследования проводились в ткани кожи, почек и мозга через 5 мин. после облучения и на высоте развития лучевого поражения, непосредственно перед гибелью животных (3—4 сутки после облучения). Контролем служили ткани необлученных крыс.

Учитывая наличие резко выраженной гистаминопексической способности тканей, мы считали необходимым при изучении активности гистаминазы выяснить в предварительных опытах взаимоотношение между процессом распада и возможным связыванием добавленного гистамина. Проведенные опыты показали, что при добавлении 2,5—25 γ гистамина на 100 мг ткани, содержание гистамина в течение инкубации уменьшается на 49—87%. Однако при выключении гистаминазы динитрофенилгидразином теряется также 40—84% гистамина. Исчезнувший гистамин, очевидно, связывается тканями.

Аналогичные данные были получены нами и при изучении активности гистидиндекарбоксилазы при добавлении в качестве субстрата во время инкубации гистидина. Так, добавление 25—50 γ *l*-гистидина на каждые 100 мг ткани вызывало только в 4 опытах из 15 увеличение образования гистамина по сравнению с контрольной пробой, инкубированной в отсутствие субстрата. В 11 опытах прироста не наблюдалось; в 6 из них образо-

вание гистамина было даже менее выражено, чем в контрольной пробе. По-видимому, в этих опытах происходило связывание образовавшегося гистамина, на которое указывает и Шейер (⁸⁻¹⁰), проводивший свои исследования с меченым гистидином. Наблюдаемое связывание оказывается тем значительнее, чем выше была активность фермента. Таким образом, и в этом случае, при изучении активности гистидиндекарбоксилазы, добавление субстрата, создавая оптимальные условия для действия фермента, повышает также возможность связывания образовавшегося гистамина тканями, маскируя при этом результаты исследования.

Полученные результаты позволили нам отказаться от добавления субстрата при изучении активности данных ферментов.

Также отказались мы и от добавления буфера, так как pH исследуемой тканевой взвеси, равное 6,8—7,3, не сдвигалось за эти пределы в процессе опыта, что вполне соответствовало оптимальным условиям pH, установленным рядом авторов для данных ферментов (¹¹⁻¹⁵). С целью разделения исследуемых ферментов мы, согласно указаниям Верле (¹⁴), добавляли всегда к инкубируемой ткани соответствующие ингибиторы: динитрофенилгидразин (10^{-3}) для подавления гистаминазы, желчь свиньи или морской свинки для подавления гистидиндекарбоксилазы и фенилгидразин (10^{-2}) для одновременного подавления обоих исследуемых ферментов. Активность ферментов определялась, таким образом, по количеству образовавшегося или распавшегося гистамина за период инкубации (18 час.) при 38° в указанных выше условиях.

Наряду с изучением активности гистаминазы и гистидиндекарбоксилазы мы исследовали также содержание в тканях свободного и общего гистамина. Свободный гистамин определялся при помощи нашей модификации хроматографического метода Урбах и Жискафре (⁷); общий гистамин — по методу Фельдберг и Таласник (¹⁶) после гидролиза в течение 3 мин. с концентрированной HCl.

Таблица 1

Влияние рентгеновских лучей на ферментативную активность тканей и содержание в них свободного и общего гистамина

	Число опытов	Свободный гистамин	Общий гистамин	Гистидинде- карбоксилаза	Гистаминаза
в γ на 1 г ткани					
Кожа					
Норма	12	12,0±0,5	27,2±2,1	4,4±0,2	14,1±1,7
Через 5 мин. после облучения	14	19,0±1,1	26,6±1,1	3,5±1,9	8,0±1,5
Через 3—4 суток после облу- чения	10	6,9±0,1	28,2±2,0	4,9±1,3	13,0±1,5
Почки					
Норма	12	3,7±0,1	7,3±0,9	12,2±1,8	11,8±1,6
Через 5 мин. после облучения	14	5,5±0,2	9,2±0,7	24,0±0,7	14,6±1,1
Через 3—4 суток после облу- чения	10	4,4±0,6	13,7±1,7	18,4±1,6	20,2±2,7
Мозг					
Норма	12	2,3±0,2	7,3±0,7	3,3±0,4	1,8±0,7
Через 5 мин. после облучения	14	1,8±0,3	4,7±0,4	4,5±0,4	4,1±0,4
Через 3—4 суток после облу- чения	10	1,9±1,0	4,4±0,8	4,6±0,6	4,4±0,5

Результаты исследований представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, механизм изменения уровня свободного гистамина, наблюдающегося после облучения, в различных тканях совершенно различен. Так,

в коже уже через 5 мин. после облучения уровень свободного гистамина значительно повышается. Наблюдаемый сдвиг происходит за счет освобождения гистамина из его связанного состояния. Возможно, что это является результатом отмеченного нами ранее снижения, под влиянием облучения, гистаминопексической способности ткани. На содержании общего гистамина облучение не отражается, так как изменения активности гистидиндекарбоксилазы и усиления новообразования гистамина не происходит. Сниженная в этот период активность гистаминазы также способствует повышению уровня свободного гистамина в коже.

В ткани почек содержание свободного гистамина через 5 мин. после облучения также увеличивается. Механизм этого сдвига оказывается совершенно иным. Наряду с некоторым активированием гистаминазы наблюдается резкая активация и гистидиндекарбоксилазы. В результате этого происходит нарастание не только свободного, но за его счет и общего гистамина. Таким образом, нарастание свободного гистамина в почках в ранние сроки после облучения, несмотря на сниженную гистаминопексическую способность ткани, является скорее результатом его усиленного новообразования, а не освобождения.

В ткани мозга уровень свободного гистамина в эти ранние сроки существенно не изменяется. Содержание же общего гистамина, по-видимому, за счет уменьшения его связанной формы, оказывается резко сниженным. Наблюдаемое сразу после облучения подавление гистаминопексической способности ткани является, по всей вероятности, причиной массивного освобождения гистамина, разрушающегося по мере освобождения значительно активированной гистаминазой, защищающей центральную нервную систему от накопления в ней высокотоксичного свободного гистамина.

На высоте развития лучевого синдрома, непосредственно перед смертью животных, уровень свободного гистамина в коже и почках падает. Механизм этой, казалось бы, одинаковой реакции тканей и в этом случае оказывается различным. Так, в коже, несмотря на резкое падение — ниже исходного уровня — свободного гистамина, содержание общего гистамина, вследствие отсутствия изменений активности гистидиндекарбоксилазы, оказывается постоянным. Остающаяся низкой в этот период гистаминопексическая способность тканей не объясняет уменьшения освобождения гистамина и нарастания значительных депо его связанной формы в коже. Нельзя также объяснить падения уровня гистамина в предсмертный период в коже усилением его распада, так как сниженная вначале активность гистаминазы только восстанавливается, но не усиливается.

В ткани почек, напротив, механизм последующего снижения уровня свободного гистамина, отмечаемого в агональный период, значительно более ясен. За счет все еще высоко активной гистидиндекарбоксилазы содержание общего гистамина продолжает увеличиваться. Однако свободный, новообразованный, гистамин не успевает связаться тканями, вследствие их сниженной гистаминопексической способности, и разрушается очень активной в этот момент гистаминазой.

В мозгу изменения, возникшие сразу, непосредственно после облучения, сохраняются примерно на том же уровне до момента гибели животных. Однако эти изменения касаются лишь механизмов, регулирующих уровень свободного гистамина и обеспечивающих, как и в ранние сроки после облучения, относительно постоянный и достаточно низкий уровень свободного гистамина в тканях центральной нервной системы.

Полученные данные показывают, насколько сложен механизм регуляции уровня свободного гистамина в организме, насколько он может быть различен в различных случаях и в различных тканях. Выявляя специфику процессов, происходящих в отдельных органах, возможно установить как значение отдельных механизмов исследуемой системы, так и их взаимобусловленность. Несомненная разница — изменение уровня свободного гистамина под влиянием облучения на периферии (кожа и почки) и отсут-

ствие этого сдвига в ткани мозга — еще раз подчеркивает наличие в центральной нервной системе специальных механизмов, защищающих ее от вредных воздействий.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
8 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. L. Parrot, D. A. Uguia, C. Laborde, C. R. Soc. Biol., **145**, № 13—14, 1045 (1951). ² J. L. Parrot, D. A. Uguia, C. Laborde, J. physiol., **44**, 310 (1952). ³ J. L. Parrot, C. Laborde, C. R. Soc. Biol., **146**, № 21—22, 1662 (1952). ⁴ J. L. Parrot, C. Laborde, Presse med., **61**, № 63, 1267 (1953). ⁵ J. L. Parrot, C. Laborde, Symposium Histamine. Ciba Fondation, London, 1956. ⁶ Е. И. Кричевская, Тр. Всесоюзн. научн.-техн. конфер. по применению радиоакт. и стабильн. изотопов и излучений в народ. хоз. и науке, **126** (1958). ⁷ Е. И. Кричевская, Г. В. Капитонова, ДАН, **123**, № 1 (1958). ⁸ R. W. Schayer, R. L. Smiley, K. J. Davis, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **87**, № 3, 90 (1954). ⁹ R. W. Schayer, Am. J. Physiol., **182**, 54 (1955). ¹⁰ R. W. Schayer, Am. J. Physiol., **187**, 63 (1956). ¹¹ R. W. Schayer, Am. J. Physiol., **189**, 533 (1957). ¹² W. Schuler, Experientia, **8**, f. 5, 230 (1952). ¹³ C. H. Best, E. W. McHenry, J. Physiol., **70**, 349 (1939). ¹⁴ E. Werle, Biochem. Zs., **304**, 311, 201 (1940). ¹⁵ E. A. Zeller, Helv. chim. acta, **23**, 1509 (1940). ¹⁶ W. Feldberg, J. Talesnik, J. physiol., **120**, 550 (1953).

А. М. СИНЮХИН и В. А. ЗУБАРЕВ

О РИТМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЯХ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ПРОТОПЛАЗМЫ КЛЕТОК *NITELLA* ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИОНАМИ КАЛИЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 3 VII 1959)

Возбуждение и прохождение волны возбуждения связано не только с появлением электрической активности и стимуляцией определенным образом направленных химических процессов в клетках, но и с происхождением структурных волн и изменением структурной организации протоплазмы. Распределение возбуждения в настоящее время рассматривается как сочетание трех категорий явлений — химических, электрических и структурных превращений — как сопровождающих процесс возбуждения или лежащих в его основе, так и развивающихся впоследствии (¹⁻⁶). Несмотря на определенный прогресс в изучении физико-химических и структурных изменений процесса возбуждения, в целом достигнуты только начальные сведения по этому вопросу. Еще более скромные данные относятся к исследованию возбуждения растительных клеток (⁷).

При внезапном изменении температуры, электрическом ударе, механическом раздражении или внесении KCl круговое движение протоплазмы клеток *Nitella* прекращается. В точке действия этих раздражителей протоплазма становится отрицательно заряженной и электрическая волна распространяется вдоль клетки (^{8,9}). Прекращение движения протоплазмы представляет собой ответную реакцию на раздражение.

Наши исследования проводились на клетках *Nitella*, специально выведенного клона. *Nitella* находилась в физиологически активном состоянии. Описываемые опыты ставились перед или непосредственно в момент цветения растения. Для опыта использовались вторые-третьи клетки, считая от верхушки. Температура экспериментальной камеры поддерживалась около 23—24°. Во время опыта клетки *Nitella*, через 30 мин. после операции, погружались в раствор 10^{-5} N KCl.

При действии KCl на клетки *Nitella* обнаруживается большое разнообразие ритмических колебаний в изменении скорости кругового движения протоплазмы. Однако обнаруженные нами колебания условно можно отнести к шести наиболее встречающимся типам ритмики.

Если через $\Delta t_{1,2,\dots}$ обозначить продолжительность остановки движения протоплазмы, $\Delta t^{1,2,\dots}$ — время ее возобновляющегося движения, то указанные типы характеризуются следующими признаками (табл. 1).

Тип А. У этого типа остановка первого движения (Δt_1) длится около 7 мин., продолжительность второй остановки (Δt_2) резко сокращается до 1—1,5 мин. Все последующие остановки по своей длительности в основном равны между собой. Продолжительности промежуточных возобновляемых круговых движений протоплазмы также не меняются в течение всего процесса. Вслед за последней остановкой скорость кругового движения протоплазмы относительно быстро достигает начальной величины. Обычно это было на 5 мин. (рис. 1, А)

Типы ритмики	Характер ритмики протоплазмы	
	остановка движения	возобновляющееся движение
А	$\Delta t_2 = \Delta t_3 = \Delta t_4 = \dots = \Delta t_n$	$\Delta t^1 = \Delta t^2 = \Delta t^3 = \dots = \Delta t^n$
Б	$\Delta t_2 < \Delta t_3 < \Delta t_4 < \dots < \Delta t_n$	$\Delta t^1 < \Delta t^2 < \Delta t^3 < \dots < \Delta t^n$
В	$\Delta t_2 < \Delta t_3 < \Delta t_4 < \dots < \Delta t_{n-1} > \Delta t_n$	$\Delta t^1 \ll \Delta t^2 \ll \Delta t^3 \ll \dots \ll \Delta t^{n-1} > \Delta t^n$
Г	$\Delta t_2 > \Delta t_3 > \Delta t_4 > \dots > \Delta t_n$	$\Delta t^1 > \Delta t^2 > \Delta t^3 > \dots > \Delta t^n$
Д	$\Delta t_2 > \Delta t_3 > \dots > \Delta t_{k-1} \ll \Delta t_k \gg \Delta t_{k+1} > \dots > \Delta t_n$	$\Delta t^1 > \Delta t^2 > \dots > \Delta t^{k-1} < \Delta t^k > \Delta t^{k+1} > \dots > \Delta t^n$
Е	$\Delta t_2 > \Delta t_3 > \Delta t_4 > \dots > \Delta t_n$	$\Delta t^1 < \Delta t^2 < \Delta t^3 < \dots < \Delta t^n$

Тип Б. В условиях нашего опыта! при этом типе ритмики первая остановка была непродолжительна. В среднем $\Delta t_1 = 2$ мин. Однако время второй остановки (Δt_2) всегда было меньше первой, в последующих же остановках она прогрессивно увеличивалась. Если, например, $\Delta t_2 = 1$ мин., то $\Delta t_5 = 2-3$ мин. Параллельно с этим увеличивалась продолжительность ритмически возобновляемых движений протоплазмы. В этом случае, соответственно, если $\Delta t^1 = 1$ мин., то $\Delta t^5 = 5$ мин. По окончании ритмики скорость кругового движения протоплазмы возвращается к исходной величине несколько позже, чем в предыдущем типе. В наших опытах это было через 14—16 мин. (рис. 1, Б). Этот тип ритмики наблюдался преимущественно у морфологически менее развитых или возрастно более старых клеток.

Тип В. В этом типе при действии $10^{-5} N KCl$ происходит остановка протоплазмы на 1—2 мин. Затем начинается ритмическое чередование возобновляемых движений и повторяемых остановок протоплазмы. Эта ритмика идет с увеличением продолжительности времени остановок и движений. Причем время у возобновляемых движений протоплазмы увеличивается быстрее, чем время остановок этого движения (рис. 1, В). Последняя остановка кругового движения, как правило, значительно меньше предшествующей ($\Delta t_n < \Delta t_{n-1}$). Было замечено, что перед конечной остановкой круговое движение также непродолжительно по сравнению с предыдущим ($\Delta t^n < \Delta t_{n-1}$).

Указанный тип свойствен, очевидно, физиологически активным клеткам *Nitella* при незначительном возбуждающем действии раздражителя.

Тип Г. Этот тип ритмических колебаний протоплазмы характеризуется тем, что первая остановка длится значительно дольше, чем в типе В, т. е. около 4—8 мин. В дальнейшем наблюдается постепенное затухание ритмических колебаний (сокращение продолжительности как остановок, так и движений протоплазмы). В отличие от предыдущего типа, где скорость движения протоплазмы после прекращения ритмических колебаний достигает исходной величины через 4—8 мин., в данном случае это возвращение отмечается только на 30—40 мин. (рис. 1, Г).

При больших дозах раздражителя или у физиологически ослабленных *Nitella* — в некоторых случаях этого типа — клетки после опыта погибают. Однако и в этих клетках после затухающей ритмики круговое движение протоплазмы возобновляется с очень незначительной скоростью (приблизительно в 12—20 раз меньшей, чем первоначальная). Через 15—20 мин. движение протоплазмы резко останавливается и *Nitella* погибает.

Тип Д. Этот тип представляет собой сочетание типов В и Г. В начале ответной реакции, как и в последнем типе, наблюдается постепенное затухание ритмических колебаний, причем первая остановка длится 7—8 мин. Однако далее следует резкое увеличение времени движения протоплазмы

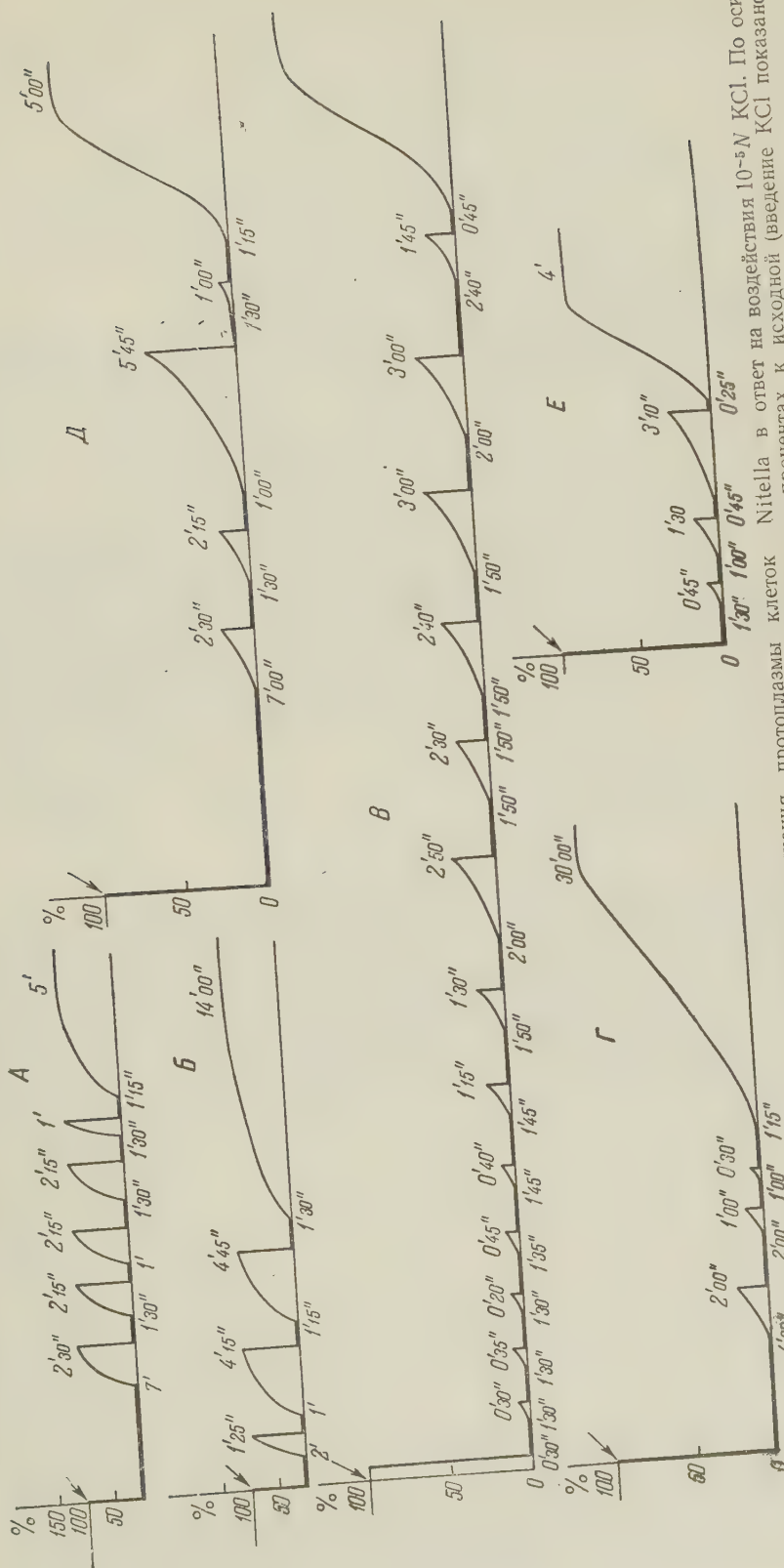


Рис. 1. Ритмические колебания скорости кругового движения протоплазмы клеток *Nitella* в ответ на воздействия $10^{-5}N$ KCl. По оси абсцисс — продолжительность фаз цикла, по оси ординат — скорость движения протоплазмы в процентах к исходной (введение KCl показано стрелкой). Объяснение в тексте

и небольшое увеличение продолжительности ее остановки. При этом в конце ритмики, как в типе В, наблюдается относительно кратковременное движение протоплазмы. Впрочем, ритмика может быть лишена этих коротких остановок. Исходная величина скорости кругового движения протоплазмы после ритмики достигается в течение 4—15 мин. (рис. 1, Д).

Тип Е. Характерная особенность ритмики этого типа — увеличение времени возобновляемых круговых движений протоплазмы и уменьшение продолжительности последовательных остановок этого движения (рис. 1, Е).

В данном типе наблюдается небольшая первичная остановка ($\Delta t_1 = 1-2$ мин.) и быстрое возвращение движения протоплазмы к исходной величине после окончания ритмики ($\Delta t^n = 3-5$ мин.).

Характер ритмики движения протоплазмы зависит от концентраций КС1, температурных условий, возрастного состояния клеток. В этих случаях ритмика изменения движения протоплазмы отличается от указанных типов. В частности, нам ни разу не удалось воспроизвести ее при 12—13°. Не наблюдалась ритмика у старых, а также физиологически слабых клеток, за исключением первой остановки, которая постоянно отмечается во всех случаях, в ответ на самые различные раздражители.

Специальные исследования позволили установить, что описанные выше изменения скорости кругового движения протоплазмы сопровождают ток действия. Изменение скорости движения протоплазмы несинхронно с началом тока действия. Оно происходит с запозданием на 1,2—2 сек. Во всех случаях остановка или резкое изменение скорости движения протоплазмы, которые сопровождают возбуждение, происходят с большой скоростью. По крайней мере, ее начало уловить киносъемкой с обычной частотой кадров не представляется возможным⁽¹²⁾. Возвращение скорости движения протоплазмы к исходной величине происходит значительно медленнее.

Московская сельскохозяйственная академия
им К. А. Тимирязева

Поступило
1 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Насонов, Местная реакция протоплазмы и распространяющееся возбуждение, Изд. АН СССР, 1959. ² А. С. Трошин, Проблема клеточной проницаемости. Изд. АН СССР, 1956. ³ Л. Гейльбрун, Динамика живой протоплазмы, ИЛ, 1957. ⁴ Х. С. Коштыянец, Белковые тела, обмен веществ и нервная регуляция, Изд. АН СССР, 1951. ⁵ Г. М. Франк, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1, 26 (1958). ⁶ Г. М. Франк, Вестн. АН СССР, № 3, 15 (1958). ⁷ И. И. Гунар, Изв. ТСХА. № 2, 3 (1953). ⁸ W. J. V. Osterhout, Biol. Revs., 6, 369 (1931). ⁹ W. J. V. Osterhout, S. E. Hill, J. Gen. Physiol., 18, 499 (1935). ¹⁰ W. J. V. Osterhout, Ann. Internal. Med., 7, 396 (1933). ¹¹ W. J. V. Osterhout, S. E. Hill, J. Gen. Physiol., 17, 87 (1933). ¹² L. Auger, l'Activité protoplasmique des cellules végétales, Paris, 1939.

И. Я. БАРСКИЙ и М. С. БАРДИНСКАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ ЛИГНИФИКАЦИИ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 23 VI 1959)

Процесс лигнификации растительных клеточных стенок широко распространен в растительном мире. Содержание лигнина в древесине достигает 20—30 % (1).

Большое внимание при изучении процесса одревеснения уделялось микрохимическому определению состава клеточных стенок, особенно одревесневших. В последние годы для характеристики используются оптические методы исследования (2, 3).

Дальнейшими работами Фрейденберга с сотр. (4, 5), а также исследованиями некоторых других авторов (6, 7) было выяснено, что процесс лигнификации тесно связан с окислительной конденсацией кониферилового спирта — аглюкона кониферина. Модельные опыты с воздействием оксидаза на конифериловый спирт и ряд других соединений позволили установить, что получаемые при этом препараты близки по свойствам нативным лигнинам.

При этом удалось выяснить и химическое строение ряда промежуточных соединений, образующихся из кониферилового спирта при его дальнейшей конденсации (8).

Следует указать, что пути биосинтеза кониферина еще недостаточно ясны, хотя последние данные указывают на использование растением для синтеза кониферина L-фенилаланина (9). В литературе имеются также указания о связи между биосинтезом лигнина и превращением фенилаланина (10-12). Однако, хотя данные последние лет внесли много нового в понимание путей биосинтеза лигнина, остается еще ряд нерешенных вопросов в изучении одревеснения клеточных стенок. Прежде всего, еще не изучен механизм отложения лигнина на полисахаридных компонентах стенки, что весьма существенно как при изучении свойств древесины и ее использования для технических целей, так и при исследовании роста и развития растений.

Между тем, характеристика лигнификации стенки с помощью микрохимических цветных реакций может дать лишь качественную картину процесса, устанавливая факт появления фенольных дериватов, но не отражая происходящего при этом процесса уплотнения исходных предшественников лигнина.

В данном исследовании мы попытались применить для изучения процесса одревеснения метод ультрафиолетовой флуоресцентной микроскопии (12).

Известно, что максимум в спектре флуоресценции органических веществ смещен по сравнению с максимумом первой полосы поглощения в сторону длинных волн не более чем на 120—150 мμ. Так как первые максимумы в

спектрах поглощения лигнина и его ароматических компонентов расположены в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра, на участке 270—290 мμ, флуоресценция этих веществ также должна находиться в ультрафиолетовой или коротковолновой видимой области спектра. Опыты последнего времени показали наличие ультрафиолетовой флуоресценции у многих природных веществ⁽¹³⁾. Сконструированная Е. М. Брумбергом⁽¹⁴⁾ специальная спектрографическая приставка к ультрафиолетовому микроскопу позволяет получать спектры ультрафиолетовой флуоресценции микрообъектов (чистых веществ в виде порошка или отдельных микрокристаллов, тканей и разнообразных структур биологических препаратов). С помощью этой приставки возможно получать на фотопластинке изображение препаратов одновременно с изображением на нем проекции щели спектрографа и спектр флуоресценции препарата по линии сечения его изображением щели. На получающейся спектрограмме легко можно найти полосы флуоресценции, соответствующие тем или иным участкам микропрепарата. Примеры таких микрофотографий приведены в статьях⁽¹⁵⁻¹⁷⁾, где также описана кратко техника получения по этим фотографиям количественных спектральных кривых распределения энергии в спектрах флуоресценции микроструктур методами обычной фотографической спектрофотометрии.

Указанным способом нами были получены кривые распределения энергии в спектрах флуоресценции ряда фенольных соединений — возможных предшественников лигнина — и в спектрах флуоресценции одревесневших элементов в некоторых растительных тканях; были взяты каллусы моркови, культивируемые *in vitro* на среде Геллера, содержащей 2% сахарозы и 0,8% агара, и корни кукурузы (см. также рис. 1):

Объект	$\lambda_{\text{макс}}$, мμ
Ароматические соединения	
L-Фенилаланин	298
D-Фенилаланин	298
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	300; 404
Кониферин	351—352
Вератровая кислота	355
Протокатеховая кислота	400
Одревесневшие элементы каллусов моркови на среде Геллера	
С сахарозой на свету	440—442
С сахарозой в темноте	440—442
С сахарозой и конифеином (15 мг/л) в темноте	440—442
С сахарозой и фенилаланином (36 мг/л) в темноте	440—442
С сахарозой и фенилаланином (72 мг/л) в темноте	440—442
Корень кукурузы	
Зона 2—3 мм от кончика	340
Зона 15—20 мм от кончика	438—442

Одревесневшие клеточные стенки сосудистых элементов каллусов моркови флуоресцируют голубоватым светом, что обусловлено химическим составом лигнина. Микрофотография среза каллуса в свете его флуоресценции приведена на рис. 2.

Флуоресценция всегда возбуждалась ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 275—250 мμ, а при фотографировании каллусов — также и лучами с длиной волны 365 мμ (яркость флуоресценции в этом случае значительно повышалась).

На рис. 3 приведена микрофотография среза каллуса, полученная на ультрафиолетовом микроскопе МУФ-2 в проходящем свете 275—250 мμ. За счет сильного поглощения лигнином лучей указанной области спектра отчетливо видны более темные на микрофотографии одревесневшие элементы. При изучении спектров флуоресценции щель спектрографа наводилась на эти структуры.

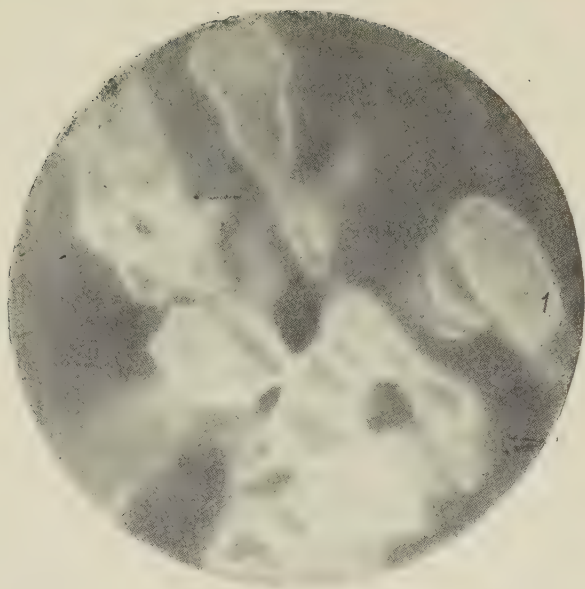


Рис. 2. Микрофотография среза каллуса моркови в свете его флуоресценции. Об. $10 \times 0,40$; ок. $7\times$.
I — одревесневшие элементы

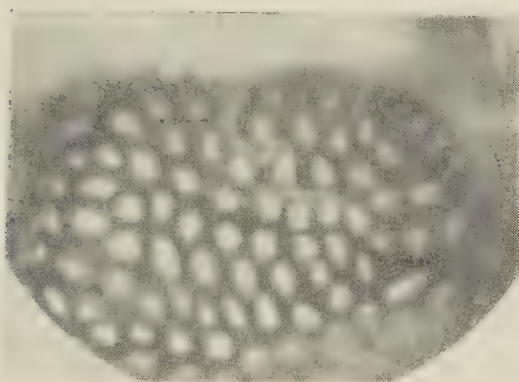


Рис. 3. Микрофотография среза каллуса моркови в проходящих ультрафиолетовых лучах с $\lambda = 275 - 250$ мμ; одревесневший сосудистый элемент. Об. зеркально-линзовый $65 \times 0,80$; ок. $8\times$; глицериновая иммерсия.

Нами были получены спектры флуоресценции каллусов, росших на свету и в темноте, а также на средах с добавкой кониферина (15 мг/л) и DL-фенилаланина (36 и 72 мг/л). Ранее проведенные исследования⁽¹⁸⁾ показали, что альдегидная фракция лигнина каллусов моркови, росших на средах с добавками и различающихся по скорости роста, содержит в качестве основного компонента ванилин и небольшие количества *n*-оксибензальдегида и сиреневого альдегида; таким образом, лигнин каллусов является в основном производным гваяцилпропана.

Полученные нами кривые распределения энергии в спектрах флуоресценции одревесневших элементов каллусов, росших на различных средах, приводят к тому же результату (во всяком случае для флуоресцирующих компонентов лигнина): максимум в спектрах флуоресценции всех изученных каллусов один и тот же, именно 440—442 мμ.

Вместе с тем, как следует из рассмотрения рис. 1а и б, спектр флуоресценции одревесневших элементов каллусов значительно сдвинут в длинноволновую область по сравнению со спектрами флуоресценции веществ — возможных предшественников лигнина, что свидетельствует об отложении в их клеточных стенках достаточно конденсированного лигнина.

Предварительные данные, полученные при изучении одревеснения в различных зонах корня кукурузы (рис. 1б), показывают, что в зоне 15—20 мм от кончика корня, где начинается интенсивное одревеснение, максимум в спектре флуоресценции весьма близок к спектру флуоресценции одревесневших элементов каллусов, в то время как в более молодой, меристематической, зоне (2—3 мм от кончика) максимум

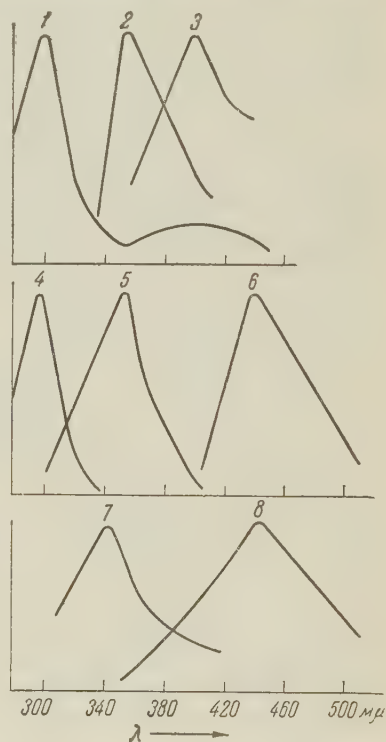


Рис. 1. Кривые распределения энергии в спектрах флуоресценции лигнина и некоторых ароматических соединений. По оси ординат отложена яркость флуоресценции в относительных единицах. 1 — *n*-оксибензойная кислота, 2 — вератровая кислота, 3 — протокатеховая кислота, 4 — L-фенилаланин, 5 — кониферин, 6 — одревесневшие элементы каллуса моркови, 7 — зона корня 2—3 мм от кончика корня, 8 — зона корня 15—20 мм от кончика корня

флуоресценции смещен в коротковолновую область по сравнению с флуоресценцией каллусов и находится между максимумами флуоресценции фенилаланина и кониферина.

Таким образом, максимум флуоресценции одревесневших клеточных стенок как в каллусах моркови, так и в корнях кукурузы оказался тождественным. По-видимому, данный максимум характеризует определенную химическую природу лигнина и какую-то определенную величину его молекулярного веса в данных структурных элементах. В литературе имеются указания на существование зависимости между смещением максимума флуоресценции и величиной молекулярного веса⁽¹⁹⁾.

Приведенные выше результаты, как мы полагаем, позволяют сделать вывод о возможности применения данного метода для дальнейшего изучения процесса отложения лигнина в клеточных стенках и выяснения тех механизмов, которые обуславливают его образование из низкомолекулярных предшественников.

Экспериментальные исследования по изучению спектров флуоресценции выполнены под руководством доктора технических наук Е. М. Брумберга, которому авторы выражают свою глубокую благодарность.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева

Поступило
20 VI 1959

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд. АН СССР, 1951. ² М. Н. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, Изд. АН СССР, 1948.
³ З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, М., 1953.
⁴ К. Freudenberg, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, **11**, 43 (1954). ⁵ К. Freudenberg, J. M. Harkin et al., Chem. Ber., **91**, 581 (1958). ⁶ а) С. М. Манская, Диссертация, М., 1949; б) С. М. Манская, М. С. Бардинская, Биохимия, **711**, 711 (1952). ⁷ Т. Higuchi, Physiol. plantarum, **10**, 621 (1957). ⁸ К. Freudenberg, Simp. **11**, IV Intern. Kong. Biochem., Wien, 1958. ⁹ К. Freudenberg, F. Nidercorn, Chem. Ber., **91**, 591 (1958). ¹⁰ М. С. Бардинская, Диссертация, М., 1951; М. С. Бардинская, К. Б. Пятикрестовская, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1, 109 (1956). ¹¹ S. A. Brown, A. C. Neisch, Canad. J. Biochem. and Physiol., **32**, 170 (1954); **33**, 948 (1955); **34**, 769 (1956). ¹² Е. М. Брумберг, Журн. общ. биол., **17**, 401 (1956). ¹³ Е. М. Брумберг, М. Н. Мейсель и др., Журн. общ. биол., **19**, 99 (1958). ¹⁴ Е. М. Брумберг, Ф. М. Пекерман, ДАН, **61**, 43 (1948). ¹⁵ И. Д. Хан-Магомедова, Биофизика, **3**, в. 5 (1958). ¹⁶ И. Я. Барский, Е. М. Брумберг, Биохимия, **23**, 791 (1959). ¹⁷ И. Я. Барский, Е. М. Брумберг, Бот. ж., № 5 (1959). ¹⁸ М. С. Бардинская, В. И. Сафонов, ДАН, **129**, № 1 (1959). ¹⁹ W. Zanner, Zs. Phys. Chem., **43**, 230 (1927).

Б. Б. ВАРТАПЕТЯН и академик А. Л. КУРСАНОВ

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ КАТЕХИНОВ С ПОМОЩЬЮ O_2^{18} И H_2O^{18}

Катехины составляют основную часть дубильных веществ листьев чая. Химическая природа этих соединений, а также количественное соотношение входящих в них компонентов было выяснено сравнительно недавно при помощи распределительной хроматографии (^{1,2}). Было показано, что катехиновая фракция листьев чая представлена стероизомерами катехина, галлокатехина и их галловых эфиров. Рядом исследователей изучался также механизм окислительных превращений катехинов и химическая природа конечных продуктов окисления (³⁻⁷). Особый интерес к этому вопросу объясняется еще и тем, что благодаря окислительным превращениям превращение зеленого листа в готовый продукт, обладающий специфическим цветом, вкусом и ароматом чайного напитка. Ответственным за эти превращения катехинов в листьях чайного растения является главным образом фермент полифенолоксидаза (^{8,9}).

Однако окисление катехинов может быть вызвано не только ферментативно, но и чисто химическими и физическими агентами, причем эта способность катехинов в ряде случаев использовалась и в практике. Так, например, в основе приготовления кристаллического чая лежит окисление катехинов под воздействием повышенной температуры (¹⁰). При этом добавление неорганических катализаторов ($KMnO_4$ и др.) существенно ускоряет процесс окисления катехинов. В последнее время широкое распространение начинает приобретать при приготовлении чая термическая обработка листьев чая (⁹). Значительно более энергичное окисление наблюдается при воздействии на растворы катехинов щелочей, даже таких слабых, как гидроксид аммония.

Несмотря на интенсивное изучение катехинов и продуктов их конечного окисления, механизм окислительной конденсации этих соединений, особенно механизм окисления катехинов под воздействием химических и физических агентов, остается до настоящего времени недостаточно выясненным.

Возможность непосредственного участия молекулярного кислорода атмосферы, а также кислорода воды, посредством прямого их внедрения в продукты окисления катехинов не только не подвергалась экспериментальной проверке, но даже не рассматривалась теоретически.

Появление препаратов кислорода O^{18}_2 открыло реальную возможность экспериментального изучения этого вопроса.

В наших опытах в качестве катализатора окисления катехинов применялся аммиак. Опыты ставились в двух вариантах. В первом варианте ($H_2O - O^{18}_2$) продажный препарат катехинов из листьев чая (¹¹) растворялся в обычной дистиллированной воде и в атмосфере, содержащей изотоп кислорода O^{18}_2 , подвергался окислению. O^{18}_2 подавался в реакционную систему из электролизера, где он возникал из H_2O^{18} (2 ат. % избытка O^{18}) путем щелочного электролиза на платиновых электродах. В процессе окисления, которое длилось 24 часа, раствор многократно взбалтывался для лучшей аэрации и полноты окисления. После того как окисление было завер-

шено, вода отгонялась путем лиофилизации (¹²) и сухой препарат окисленных катехинов анализировался на содержание O¹⁸. Для этого кислород органического вещества предварительно переводился в двуокись углерода (¹³), а затем масс-спектрометрически определялось отношение ионных пиков CO₂, соответствующих массам 46 и 44. Содержание O¹⁸ в природных соединениях принято нами 0,2 ат. %.

Во втором варианте (H₂O¹⁸—O₂) катехины, растворенные в воде H₂O₂¹⁸ (2 ат. % избытка O¹⁸), окислялись в атмосфере обычного молекулярного кислорода. Далее окисленные продукты лиофилизировались и подвергались изотопному анализу, как в первом варианте. Результаты этих опытов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Окисление катехинов в присутствии O₂¹⁸

Вариант	Концентрация катехинов (мг/мл)	Избыток O ¹⁸ в конденс. продуктах (ат. %)	Избыток O ¹⁸ в воде (ат. %)
H ₂ O — O ₂ ¹⁸	10	0,20	0,00
	15	0,20	0,005
	60	0,22	0,02
H ₂ O — O ₂ (контроль)	300	—	0,05
	15	0,00	0,00

сированных продуктов. Интересно отметить, что независимо от колебания концентрации катехинов в растворе, концентрация O¹⁸ в конденсированных продуктах практически остается на одном уровне. Это говорит о том, что внедрившийся в катехины изотоп кислорода O¹⁸ из атмосферы вошел в состав каких-то радикалов, кислород которых не способен к изотопному обмену с водой. В противном случае вследствие изотопного обмена кислорода в конденсированных продуктах, выделенных из более разбавленных растворов, наблюдалось бы заметное снижение избытка O¹⁸.

Следовательно, поглощенный O₂¹⁸ не вошел в состав альдегидных, кетонных и, по-видимому, карбоксильных групп, поскольку кислород упомянутых радикалов обычно более или менее легко вступает в изотопный обмен с кислородом воды. Поэтому наиболее вероятно, что молекулярный кислород используется в этих процессах для образования связей —C—O¹⁸—C— либо входит в состав вновь возникающих гидроксидов, которые не способны к изотопному обмену с кислородом воды.

В рассматриваемых опытах наряду с изотопным анализом кислорода конденсированных продуктов проводился также изотопный анализ воды реакционной системы (см. табл. 1). При этом прежде всего оказалось, что в процессе окисления молекулярный кислород не только внедряется в состав органического вещества, но также фиксируется в воду, очевидно в результате акцептирования водорода субстрата окисления. Этим следует объяснить тот факт, что по мере увеличения концентрации катехинов в растворе наблюдается и соответствующее повышение синтеза воды H₂O¹⁸. В опыте с концентрацией катехинов 300 мг/мл окисление катехинов не было завершено, чем и объясняется отсутствие пропорциональности между повышением концентрации катехинов и приростом H₂O¹⁸.

Поскольку в этих опытах избыток O¹⁸ в конденсированных продуктах значительно выше, чем в воде, то здесь, естественно, исключается предпо-

Постановка первых четырех опытов (табл. 1) была одинаковой, за исключением концентрации катехинов, которая варьировалась от 10 до 300 мг/мл.

Как видно из данных табл. 1, при окислении катехинов в атмосфере O₂¹⁸ наблюдается включение значительного количества O¹⁸ в состав конден-

Таблица 2

Внедрение O¹⁸ в катехины из воды

Вариант	Избыток O ¹⁸ (ат. %)
H ₂ O ¹⁸ — O ₂	0,40
Изотопный обмен окисленных катехинов с H ₂ O ¹⁸	0,17
Изотопный обмен неокисленных катехинов с H ₂ O ¹⁸	0,02
H ₂ O — O ₂ (контроль)	0,00

ложение о вторичном включении O^{18} в состав конденсированных соединений после предварительной фиксации его в воду. Исключается также возможность перехода O^{18} в воду из окисленных катехинов в результате изотопных обменных реакций кислорода воды с кислородом O^{18} , фиксированным первоначально из атмосферы в катехинах, так как такой обмен, как было показано выше, не имеет места в сколько-нибудь существенных размерах. На основании полученных данных нами была сделана попытка рассчитать, какое количество атомов кислорода внедрилось в состав катехинов из атмосферы в результате окисления $k = (ay + bx) / (x + y)$, где k , a и b — количество O^{18} (ат. %), соответственно, в конденсированных продуктах, в неокисленных катехинах и в молекулярном кислороде, x — число атомов кислорода, внедрившегося в катехины из атмосферы, y — число атомов кислорода в молекуле исходного катехина, принятое нами в среднем равным 9⁽⁹⁾ *.

Отсюда $x = y(k - a) / (b - k) = 9(0,41 - 0,20) / (2,20 - 0,41) = 1,06$. Следовательно, в каждую окисляемую молекулу катехина внедряется из атмосферы один атом кислорода.

Природа конечных продуктов окисления катехинов остается невыясненной. Однако, если и здесь принять за основу предположительно димерную молекулу, как это делают Курсанов, Джемухадзе, Запрометов⁽⁴⁾ и Робертс⁽⁵⁾ для случая ферментативного окисления катехинов, то окажется, что в составе каждой молекулы конечного продукта окисления — димера — имеется 2 атома кислорода, происходящих из атмосферы.

При окислении катехинов в атмосфере обычного молекулярного кислорода, но в присутствии воды H_2O^{18} (вариант $H_2O^{18} - O_2$) в продуктах окисления было обнаружено значительно больше O^{18} , чем в варианте $H_2O - H_2^{18}$ (см. табл. 2).

Однако в данном случае вхождение O^{18} в молекулу органического вещества могло произойти не только путем прямого присоединения в результате химической реакции, но также благодаря изотопному обмену кислорода органического вещества с кислородом воды. В последнем случае имела бы место лишь замена немеченого кислорода окисленных катехинов меченым кислородом воды, а не дополнительное внедрение кислорода из воды.

Чтобы проверить такую возможность и попытаться учесть ее количественно, был поставлен специальный опыт, в котором катехины предварительно при помощи NH_3 были окислены в атмосфере обычного молекулярного кислорода и в присутствии обычной воды (вариант $H_2O - O_2$). Затем, после лиофилизации, конденсированные продукты вновь были растворены в H_2O^{18} той же концентрации (2,0 ат. % избытка O^{18}) и оставлены (при встряхивании) на 24 часа, после чего H_2O^{18} из раствора вновь отгонялась лиофилизацией, а сухой препарат подвергался изотопному анализу.

Одновременно испытывалась также возможность изотопного обмена кислорода исходных неокисленных катехинов. Для этого исходные катехины также были растворены в H_2O^{18} и оставлены на 24 часа и затем в высушенном препарате определялось содержание O^{18} .

Как видно из табл. 2, в которой приведены результаты этих анализов, обычный кислород окисленных продуктов заметно обменивается с кислородом O^{18} из воды H_2O^{18} , однако такое введение O^{18} в окисленные катехины (0,17 ат. % избытка O^{18}) количественно значительно ниже, чем то, которое наблюдается при окислении катехинов в воде, содержащей H_2O^{18} (0,40 ат. % избытка O^{18}).

Исходный, неокисленный катехин обладает весьма незначительной способностью к кислородному изотопному обмену, что хорошо согласует-

* В настоящих расчетах не принимается во внимание тот кислород, который при окислении внедрился в катехины из воды, однако это обстоятельство не может существенно изменить выводы.

ся с химическим строением этих соединений: весь кислород неокисленных катехинов представлен в виде гидроксильных, которые при обычных условиях не способны к изотопному обмену с водой (¹⁴). Обнаруженный все же в этих опытах слабый обмен, очевидно, происходит вследствие того, что незначительная часть катехинов в процессе выделения их из листа подвергается окислению и приобретает способность к изотопному обмену содержащегося в них кислорода с водой.

Следовательно, обнаруженное в наших опытах внедрение O^{18} из воды H_2O^{18} реакционной среды в состав окисленных продуктов происходит не только в результате изотопных обменных реакций, но вследствие прямого присоединения кислорода воды к катехинам в процессе их окислительной конденсации.

Т а б л и ц а 3
Элементарный микроанализ катехинов

Вариант	Содержание (в %)		
	С	Н	О
Неокисленные катехины	55,88	5,27	38,85
Окисленные катехины	44,52	5,61	49,87

Результаты элементарного микроанализа (табл. 3) подтвердили вывод об обогащении катехинов кислородом при их окислении.

Таким образом, на основании результатов настоящей работы мы приходим к выводу, что при окислении катехинов из листьев чая, катализируемом химическим агентом (аммиаком), в состав окисляемых соединений внедряется как атмосферный молекулярный кислород, так и кислород воды. Наряду с прямым включением в состав конденсированных продуктов, молекулярный кислород используется также как акцептор водорода субстрата окисления.

В отличие от неокисленных катехинов, кислород которых практически не обменивается, кислород, входящий в состав конденсированных продуктов, приобретает способность к заметному изотопному обмену с кислородом воды. Это говорит о том, что в результате окисления в молекуле катехинов возникают новые функциональные группы, по-видимому, карбонильного или карбоксильного характера.

Предварительные данные, полученные нами с применением O_2^{18} и H_2O^{18} , по э н з и м а т и ч е с к о м у окислению катехинов (полифенолоксидаза), показали наличие иного механизма окисления, чем при химическом окислении в присутствии аммиака. В частности, при энзиматическом окислении не было обнаружено прямого внедрения O_2^{18} в окисляемые молекулы катехинов.

Результаты этих исследований будут опубликованы в ближайшее время.

Поступило
15 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Вradfield, М. Реннеу, J. Chem. Soc., 1948, 2249. ² М. Н. Запрометов, Биохимия, 17, 97 (1952). ³ А. И. Опарин, Биохимия чайного производства. Сборн. 1, 1935. ⁴ А. Л. Курсанов, К. М. Джемухадзе, М. Н. Запрометов, Биохимия, 12, 421 (1947). ⁵ Е. А. Н. Робертс, J. Sci. Food and Agric., 8, 72 (1957). ⁶ Е. А. Н. Робертс, J. Sci. Food and Agric., 9, 212 (1958). ⁷ Е. А. Н. Робертс, J. Sci. Food and Agric., 10, 176 (1959). ⁸ Н. Sreerangachar, Biochem. J., 35, 1106 (1941); 37, 653 (1943). ⁹ М. А. Бокучава, Биохимия чая и чайного производства, М., 1958. ¹⁰ А. И. Опарин, Биохимия чайного производства, Сборн. 5, 1946. ¹¹ А. Л. Курсанов, М. Н. Запрометов, Авт. свид. № 97497, 1954. ¹² Б. Б. Вартапетян, Физиол. раст., 3, 579 (1956). ¹³ W. Doering, E. Dorfman, J. Am. Chem. Soc., 73, 5595 (1953). ¹⁴ А. И. Бродский, Химия изотопов, М., 1957.

Академик АН УССР М. Ф. ГУЛЫЙ, Л. Т. ЛИТВИНЕНКО и П. Д. ДВОРНИКОВА

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ БЕЛКОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

Белки обладают ярко выраженной способностью вступать во взаимодействие между собой и с различными небелковыми веществами.

Реагируя между собой, белки могут оказывать глубокое воздействие друг на друга (протеолитическое расщепление, превращение проферментов в ферменты и вообще превращение одних белков в другие) или образовывать то прочные трудно разделяемые комплексы, то легко диссоциирующие ассоциаты. Значение глубоких превращений одних белков под воздействием других понятно. Что же касается образования белковых комплексов и ассоциатов, то несмотря на реальное их существование физиологическая роль их остается почти совсем не изученной.

В нашей лаборатории установлено, что структурные взаимодействия белков, т. е. образование белковых комплексов и ассоциатов, резко сказывается на физико-химических и биологических свойствах реагирующих белков.

Ранее было показано, что выделенная нами из мышц высокоочищенная кристаллическая фосфофруктокиназа (^{1,2}) очень сильно (иногда в 4—5 раз) активируется, и притом, очевидно, специфически, под действием другого мышечного кристаллического белка — миогена А (^{3,4}).

Активирующее действие миогена А, обладающего альдолазной ферментной функцией, объясняется, с одной стороны, устранением конечного продукта фосфофруктокиназной реакции — гексозодифосфата, который тормозит реакцию (³), а с другой — как-то иначе, в зависимости от специфического структурного взаимодействия между частицами белков (⁶).

В дальнейшем оказалось, что альдолазная активность миогена А значительно повышается под воздействием многих других высокоочищенных кристаллических белков (⁷). Такое же взаимоактивирующее действие установлено в нашей лаборатории для альдегидразы и пуриноксидазы, выделенных в высокоочищенном виде из печеночных ферментных препаратов ксантиноксидазы (⁸).

Степень активации альдолазной активности миогена А в пределах определенных концентраций зависит от количественного соотношения между миогеном А и белком-активатором и развивается не сразу, а постепенно, достигая максимума через 2—5 час. и более после смешивания взаимодействующих белков. Это указывает на взаимодействие частиц с образованием ассоциатов активируемого и активирующего белков, что подтверждается возрастанием величины частиц смеси этих белков в сравнении с величиной их, определяемых раздельно (см. рис. 1) *.

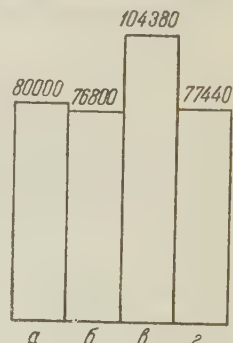


Рис. 1. Молекулярный вес равномолекулярной смеси белков миогена А и дегидразы *d*-глицеринальдегид-3-фосфорной кислоты (среднее из 46 определений). а — миоген, б — дегидраза ГАФ, в — смесь, г — сулема

* Определение молекулярного веса проводили по методу светорассеяния (^{9, 10}).

На основании всех приведенных данных мы считаем возможным дать следующее объяснение механизму активации белка белком. Так как частицы различных чистых белков существуют также в виде ассоциатов, то активируемый белок при взаимодействии с активирующим диссоциирует, как показано на схеме рис. 2. В результате количество частиц его будет возрастать.

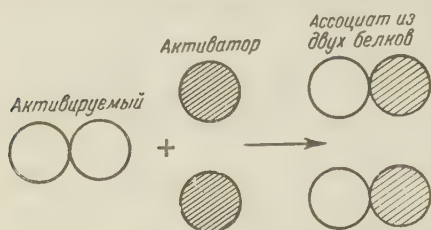


Рис. 2. Предположительная схема активации одного белка другим

зы и дегидразы α -глицерофосфата (ДГФ) первая заметно активируется, а вторая переходит в латентное состояние, что видно из следующего.

Известно, что миоген А представляет собой комплекс белков, состоящий из альдолазы и ДГФ (¹²⁻¹⁴). Мы установили, что свободная от альдолазы

Это будет способствовать росту частоты контактов с молекулами субстрата в единицу времени и росту активности.

Однако образование ассоциатов или комплексов из частиц двух разных белков не всегда выражается в активации ферментных функций реагирующих белков. В частности, нами установлено, что при взаимодействии с образованием комплекса из частиц кристаллических мышечных альдола-

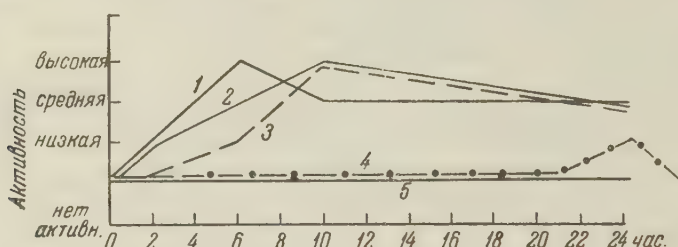


Рис. 3. α -глицерофосфатдегидразная активность обработанного мочевиной миогена А при повторном насыщении 3% мочевиной через разные промежутки времени. Предварительная обработка мочевиной: 1—10%, 2—15%, 3—25%, 4—30%, 5—без обработки

ДГФ мышц на 100% денатурируется и инактивируется в 10% растворе мочевины при суточном стоянии в холодильнике. Активность ДГФ полностью инактивируется в тех же условиях и в растворах миогена А, альдолазная же активность последнего сохраняется полностью, так же как и его способность к перекристаллизации.

Растворы свежееобразовавшихся кристаллов миогена А после обработки его 10, 20 и 25% раствором мочевины полностью лишены активности ДГФ. Однако если к раствору таких кристаллов добавить 3% мочевины, вызывающей распад белковых комплексов на составляющие белки, то уже через 2 часа вновь появляется заметная активность ДГФ (см. рис. 3). Это говорит о том, что часть ДГФ, входящей в комплекс миогена А, находится в латентном состоянии. Проявляет же ферментные функции и денатурируется 10% (и более концентрированными) раствором мочевины только свободная, но не связан-

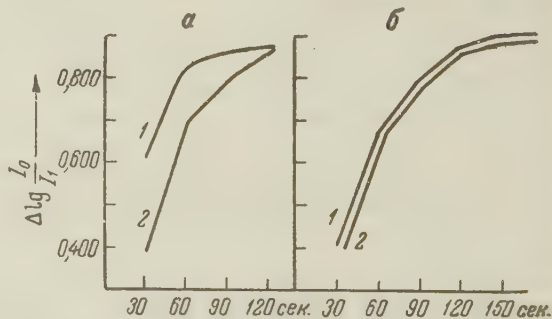


Рис. 4. Влияние альдолазы на активность дегидразы α -глицерофосфата. а — без мочевины, б — с мочевиной, 1— α -ГДФ, 2— α -ГДФ + альдолаза

ная с альдолазой часть фермента. Связанная часть его находится в латентном состоянии и устойчива по отношению к мочевины. 3% мочевины, высвобождая ее из связи с альдолазой, вместе с тем переводит ее из латентного в активное состояние. Это подтверждается тем, что при добавлении к чистой ДГФ чистой кристаллической альдолазы активность первой резко тормозится в связи с образованием комплекса. Если же образование комплекса предупредить добавлением 3% мочевины, то прибавляемая альдолаза совершенно не влияет на активность ДГФ.

Мы считаем, что переход в латентное состояние ДГФ при образовании комплекса с альдолазой объясняется экранированием активных центров этого фермента частицами альдолазы.

В настоящее время известно, что ряд внутриклеточных ферментов, входящих в состав митохондрий, находится в латентном состоянии и переходит в активное состояние при разрушении митохондрий⁽¹⁵⁻¹⁸⁾. Это явление связывается с регуляцией активности указанных ферментов.

Мы в данном случае наблюдаем изменение ряда физико-химических, а также биологических свойств водорастворимых ферментных белков гликолиза, не связанных с митохондриями, при взаимодействии. Очень возможно, что указанные изменения свойств изученных нами ферментных белков также находятся в связи с регуляцией из физиологических функций.

Институт биохимии
Академии наук УССР

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Гулый, П. Д. Дворникова и др., Укр. биохим. журн., **26**, 130 (1954).
² М. Ф. Гулый, П. Д. Дворникова и др., Сборн. Вопросы биохимии мышц. Киев, 1954, стр. 244. ³ М. Ф. Гулый, Белки и их специфические свойства, Киев, 1955, стр. 7. ⁴ М. Ф. Гулый, П. Д. Дворникова, Е. Я. Попадюк, Укр. биохим. журн., **26**, 251 (1954). ⁵ М. Ф. Гулый, П. Д. Дворникова, Е. Я. Попадюк, Укр. биохим. журн., **27**, 299 (1955). ⁶ М. Ф. Гулый, П. Д. Дворникова, Е. Я. Попадюк, Укр. биохим. журн., **29**, 392 (1957). ⁷ М. Ф. Гулый, П. Д. Дворникова, Е. Я. Попадюк, Укр. биохим. журн., **29**, 152 (1957). ⁸ В. П. Короткоручко, Т. Н. Печенова, Укр. биохим. журн., **31**, 5 (1959). ⁹ P. J. Debaay, Physiol. Coll. Chem., **51**, 18 (1947). ¹⁰ С. Я. Френкель, Биохимия, **17**, 535 (1952).
¹¹ П. Д. Дворникова, М. Ф. Гулый, Е. Я. Попадюк, Ф. П. Мартыненко, Укр. биохим. журн., **30**, 187 (1958). ¹² В. А. Энгельгардт, Усп. совр. биол., **14**, 177 (1941). ¹³ T. Baranowski, T. R. Niederland, J. Biol. Chem., **180**, 543 (1949). ¹⁴ O. Meyerhof, L. Beck, J. Biol. Chem., **156**, 109 (1944). ¹⁵ L. Ernster, Acta Chem. Scand., **12**, 600 (1958). ¹⁶ M. Szekely, Acta Physiol. Acad. Sci. Hungar., **8**, 291 (1955). ¹⁷ G. Grenille, I. Chappell, Biochem. et Physiol. Acta, **33**, 267 (1959). ¹⁸ E. Somon, Biochem. J., **69**, 67 (1958).

М. Х. ЧАЙЛАХЯН и Л. П. ХЛОПЕНКОВА

**ВЛИЯНИЕ АУКСИНОВ И ВИТАМИНОВ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ
РАСТЕНИЙ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ ГИББЕРЕЛЛИНОМ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 VII 1959)

Изучение роли гиббереллинов в процессах роста и развития растений привело к установлению фактов их взаимодействия с гормонами роста — ауксинами. В опытах с отрезками стеблей гороха и листьев пшеницы, а также с декапитированными растениями гороха было показано, что влия-



Рис. 1. Влияние одновременного введения ауксинов и гиббереллина на рост и развитие периллы красной в условиях короткого дня. Варианты: 1 — гиббереллин, 7 — гиббереллин и гетероауксин, 8 — гиббереллин и α -нафтилуксусная кислота, 4 — контроль (вода). Фото 6 VIII 1958 г.



Рис. 2. Влияние одновременного введения витаминов и гиббереллина на рост и развитие периллы красной в условиях короткого дня. Варианты: 1 — гиббереллин, 2 — гиббереллин и витамин С, 3 — гиббереллин и витамин В₁, 4 — контроль (вода). Фото 6 VIII 1958 г.

ние гиббереллинов на рост клеток зависит от содержания в них ауксинов: эффект гиббереллина падает при низком содержании ауксинов и повышается при увеличении уровня их содержания (^{1,3-5}). Вместе с тем, в опытах с неповрежденными сеянцами риса и гороха было показано, что добавление гетероауксина или какого-либо другого ауксина не приводит к повышению эффекта гиббереллина; при этом введение только одного ауксина заметно не влияет на рост растений или задерживает его (^{6,2}).

Результаты этих опытов дали основание предполагать, что действие гиббереллина наиболее четко выявляется при каком-то оптимальном со-

держании ауксинов. Вероятной представлялась также зависимость действия гиббереллинов на рост растений от содержания других активаторов роста, и в частности от содержания витаминов. С целью проверки этого предположения в течение вегетационного сезона 1958 г. нами в вегетационном домике были проведены опыты по изучению влияния ауксинов и витаминов на рост и развитие растений при их обработке гиббереллином.

В качестве опытных объектов были взяты перилла красная олистная (*Perilla nankinensis*) — короткодневный вид и рудбекия (*Rudbeckia bicolor*) — длиннодневный вид. Растения периллы были посеяны 10 III и рудбекии 18 III; пересадка растений периллы в вазоны была произведена 2 V и рудбекии 2 VI. До опыта растения выращивались на неблагоприятной длине дня, а с начала опыта выдерживались: 1) на длинном естественном дне, к которому с начала августа добавлялся свет электрических ламп, и 2) на коротком, 9-часовом, дне, создаваемом с помощью закатывания растений на вагонетках в темный фотопериодический домик.

Испытание влияния ауксинов и витаминов на рост и развитие растений периллы и рудбекии при одновременном внесении гиббереллина производилось по следующей схеме. Основной опыт: 1) гиббереллин, 0,02%; 2) гетероауксин, 0,02%; 3) α -нафтилуксусная кислота, 0,02%; 4) гиббереллин, 0,02%, и гетероауксин, 0,02%; 5) гиббереллин, 0,02%,

α -нафтилуксусная кислота, 0,02%;

6) гиббереллин, 0,02%, и витамин

C, 0,02%; 7) гиббереллин, 0,02%,

и витамин B₁, 0,2%; 8) контроль —

вода. Дополнительный опыт: 9) ви-

тамин C, 0,2%; 10) витамин B₁,

0,2%; 11) контроль — вода. Все

вещества вводились в растения в

течение 1 мес. капельным способом:

ежедневно утром на верхушку пер-

риллы и в центр розетки рудбекии

наносилась одна капля вещества

указанной концентрации; в случае

Рис. 3. Влияние ауксинов и гиббереллина на рост и развитие рудбекии в условиях короткого дня. Варианты: 1 — гиббереллин, 5 — гетероауксин, 6 — α -нафтилуксусная кислота, 4 — контроль (вода).

Фото 8 IX 1958 г.

смеси в капле содержалась та же концентрация каждого вещества, как и при раздельном внесении. Основной опыт был начат 7 VII и закончен 10 IX, дополнительный начат 30 VII и закончен 15 IX. Повторность 4-кратная.

В условиях короткого дня влияние гиббереллина на периллу сказалось весьма определенно: растения в росте стали быстро перегонять контрольные растения. Ауксины, взятые в отдельности, задержали рост растений периллы, причем гетероауксин задержал его в меньшей мере, чем α -нафтилуксусная кислота. Растения, одновременно обработанные гиббереллином и ауксином, заняли среднее положение между растениями, обработанными только гиббереллином, и контрольными растениями; при совместном же действии гиббереллина и α -нафтилуксусной кислоты рост растений оказался почти столь же задержанным, как в случае использования отдельно взятой α -нафтилуксусной кислоты. Это хорошо видно на рис. 1, где растения периллы сфотографированы через месяц после начала опыта.

При введении в растения отдельно взятых витаминов рост их мало отличался от роста контрольных растений, но при совместном воздействии одним из витаминов и гиббереллином рост растений резко усиливался и они были значительно выше растений, обработанных одним только гиббереллином. На рис. 2 представлены растения периллы, обработанные одним гиббереллином и гиббереллином совместно с витаминами.

Сопоставление полученных данных свидетельствует о том, что при введении в растения ауксинов (гетероауксина и α -нафтилуксусной кислоты) в избыточном количестве отчетливо выявляется антагонизм в их влиянии и во влиянии гиббереллина на рост растений. При введении в растения витаминов (витамина С и витамина В₁) столь же отчетливо выявляется синергизм, когда их влияние и влияние гиббереллина суммируется и получается больший эффект, чем в случае, когда эти вещества берутся в отдельности.



Рис. 4. Влияние одновременного введения ауксинов и гиббереллина на рост и развитие рудбекии в условиях короткого дня. Варианты: 1 — гиббереллин, 7 — гиббереллин и гетероауксин, 8 — гиббереллин и α -нафтилуксусная кислота, 4 — контроль (вода). Фото 8 IX 1958 г.

Совершенно тождественная картина была получена на растениях периллы в условиях длинного дня: соотношение роста на цветущих растениях периллы было такое же, как на растениях вегетирующих.

У рудбекии выявились в общем такие же закономерности, как и у периллы. В условиях короткого дня растения рудбекии, обработанные гетероауксином и α -нафтилуксусной кислотой, не перешли к образованию стебля и остались в фазе розетки, тогда как растения, обработанные гиббереллином, образовали крупные стебли и зацвели. Такое же положение было и в том случае, когда растения обрабатывались растворами отдельно взятых витаминов (см. рис. 3).

При одновременном введении α -нафтилуксусной кислоты и гиббереллина, как и в случае периллы, — α -нафтилуксусная кислота тормозила рост растений, вызванный гиббереллином. При одновременном введении гетероауксина и гиббереллина рост растений происходил столь же интенсивно, как и при обработке одним только гиббереллином (рис. 4).

При одновременном введении витаминов и гиббереллина наблюдалось усиление роста растений сравнительно с тем вариантом, где обработка производилась только гиббереллином.

В условиях длинного дня влияние ауксинов, витаминов и гиббереллина на рост и развитие рудбекии выявило те же закономерности, что и в условиях короткого дня: при одновременном введении в растения α -нафтилуксусная кислота тормозила эффект гиббереллина на рост растений, а витамины С и В₁ значительно усиливали его; при одновременном введении гиббереллина и гетероауксина рост растений проходил так же, как и при одном только гиббереллине, но цветение наступило раньше, чем у всех других вариантов. Данные по росту и развитию растений, периллы и рудбекии, полученные в обоих опытах, приводятся в табл. 1.

Приведенные в настоящей работе данные показывают, что влияние гиббереллина на рост и развитие растений зависит от наличия в них ауксинов и витаминов. При введении в растения избыточного количества ауксинов (гетероауксина и α -нафтилуксусной кислоты) эффект гиббереллина падает — у периллы в обоих случаях, у рудбекии в случае α -нафтилуксусной кислоты. Это указывает на то, что наибольшему эффекту гиббереллина соответствует определенный уровень содержания ауксинов. При введении в растение избыточного количества витаминов (витамина С и витамина В₁) эффект гиббереллина возрастает.

Влияние ауксинов и витаминов на рост и развитие растений при одновременной обработке их гиббереллином

Вариант	Длинный день				Короткий день			
	бутони- зация	цветение	высота рас- тений, см		бутони- зация	цветение	высота рас- тений, см	
			в нача- ле опыта	в конце опыта			в нача- ле опыта	в конце опыта
Перилла красная								
1. Гиббереллин	—	—	32	109	26 VII	7 VIII	30	93
2. Гетероауксин	—	—	32	59	26 VII	3 VIII	33	51
3. α -Нафтилуксусная кисл.	—	—	30	46	26 VII	7 VIII	29	49
4. Гиббереллин и гете- роауксин	—	—	33	81	26 VII	3 VIII	26	75
5. Гиббереллин и α -наф- тилуксусная кисл.	—	—	32	53	26 VII	12 VIII	30	49
6. Гиббереллин и вита- мин С	—	—	31	113	26 VII	3 VIII	33	104
7. Гиббереллин и вита- мин В ₁	—	—	31	111	26 VII	5 VIII	36	105
8. Контроль — вода	—	—	32	69	26 VII	4 VIII	30	65
9. Витамин С	—	—	15	32	20 VIII	1 IX	15	30
10. Витамин В ₁	—	—	15	31	20 VIII	30 VIII	15	33
11. Контроль — вода	—	—	15	35	20 VIII	31 VIII	15	33
Рудбекия								
1. Гиббереллин	25 VII	13 VIII	Роз.*	138	28 VII	12 IX	Роз.	92**
2. Гетероауксин	25 VII	17 VIII	Роз.	99	—	—	Роз.	Роз.
3. α -Нафтилуксусная кисл.	25 VII	16 VIII	Роз.	78	—	—	Роз.	Роз.
4. Гиббереллин и гете- роауксин	23 VII	9 VIII	Роз.	139	29 VII	—	Роз.	95**
5. Гиббереллин и α -наф- тилуксусная кисл.	25 VII	16 VIII	Роз.	101	4 VIII	—	Роз.	58**
6. Гиббереллин и вита- мин С	28 VII	14 VIII	Роз.	145	5 VIII	—	Роз.	95
7. Гиббереллин и вита- мин В ₁	28 VII	14 VIII	Роз.	157	27 VII	—	Роз.	102
8. Контроль — вода	25 VII	14 VIII	Роз.	107	—	—	Роз.	Роз.**
9. Витамин С	20 VIII	—	Роз.	99	—	—	Роз.	Роз.
10. Витамин В ₁	19 VIII	—	Роз.	88	—	—	Роз.	Роз.
11. Контроль — вода	21 VIII	—	Роз.	89	—	—	Роз.	Роз.

* Розетка. ** Растения сфотографированы 8 IX (см. рис. 4), когда в варианте с гиббереллином одно растение удлинит стебель и зацвело.

Все это дает основание полагать, что в той роли, которую играют гиббереллины в жизненных процессах растений, существенное значение имеет их взаимодействие не только с ауксинами, но и с витаминами.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
1 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. W. Brian, H. G. Hemming, Nature, 179, 417 (1957); Ann. Bot., 22, 1 (1958).
² P. W. Brian, Biol. Rev., 34, 37 (1959). ³ T. Hayashi, I. Murakami, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 27, 675 (1953). ⁴ M. Radley, Ann. Bot., 22, 297, (1958).
⁵ A. J. Viitis, W. Meudt, Nature, 180, 284 (1957); Contr. Boyce Thompson Inst., 19, 55 (1957). ⁶ T. Yabuta, I. Sumiki et al., J. Agric. Chem. Soc., Japan, 19, 244 (1943).

Е. И. СЕДЛОВ, И. А. ШАРОВАТОВ и В. А. ПЧЕЛИН

КОНСЕРВИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ В БЛОКАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 25 III 1959)

Начиная с середины 30-х годов был предложен ряд методов заключения биологических объектов в пластические массы.

Основным материалом для полимеризации у большинства авторов служил метиловый эфир метакриловой кислоты.

Полиметилметакрилат обладает рядом свойств, делающих его наиболее пригодным для целей блочной полимеризации по сравнению с другими



Рис. 1. Ящерица; размер блока 14 × 4,5 см

полиметакриловыми эфирами. При достаточно высокой температуре размягчения (около 125°) он обладает наиболее высокой прозрачностью.

Разрабатывая наш метод приготовления препаратов, мы пытались получить надежный способ приготовления блоков полимера с включенными в них биологическими препаратами.

В качестве материала для полимеризации мы взяли метилметакрилат и инициатор общего типа. Консервируемый объект обрабатывали формалином (10 %) и спиртом (последовательно 50 %, 96 % и 100 %) и затем помещали в мономер с сульфатом натрия на тем более продолжительное время, чем больше размер объекта. Подготовленный таким образом объект помещали в стеклянную банку с форполимером и ставили ее в вакуумную камеру, в которой создавали вакуум 20—25 мм ртутного столба. Такая обработка

способствует удалению мелких пузырьков воздуха из пор и складок ткани биологического объекта, которые в процессе полимеризации могли бы появиться в блоке полимера. Не вынимая объекта из форполимера, мы устанавливали его в нужном положении путем подвешивания его на шелковой нитке. Полимеризация происходила при комнатной температуре, обычно в течение 3—4 недель.

По окончании процесса стеклянная форма самопроизвольно растрескивается и блок свободно освобождается от нее. Соприкасавшуюся с воздухом наружную поверхность полимера необходимо снять на 1 см во избежание появления мелких трещин.

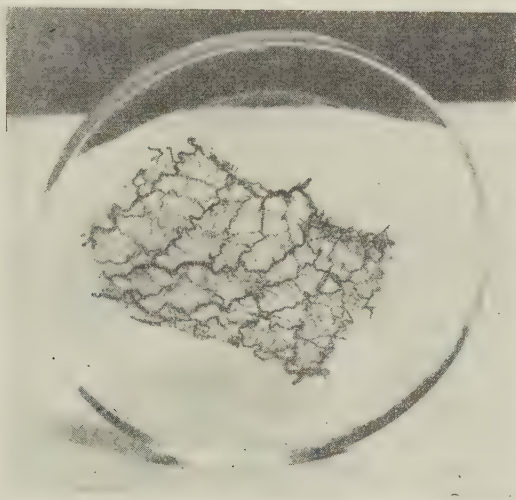


Рис. 2. Коррозийный препарат артерий (из латекса с тушью) кожи лица человека; размер блока 9×1 см

В результате проделанной работы нами в общих чертах найден принцип блочной полимеризации с включением в блок объектов с мягкими тканями. Мы совершенно отказались от метода предварительного покрытия мягких тканей различными плотными пленками, как неприемлемого для подобного приготовления препаратов. Очень важно не допускать в процессе полимеризации избытка инициатора, так как это может привести к вскипанию форполимера, в результате чего блок превращается в белую пенистую твердую массу.

Научно-исследовательская лаборатория
при Министерстве здравоохранения СССР

Поступило
23 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. H. Hibben, Science, 86, 247 (1938). ² M. M. Strumia, J. I. Hershey, Science, 99, 105 (1944). ³ W. O. Puckett, Anat. Rec., 80, 453 (1941). ⁴ W. O. Puckett, Science, 91, 625 (1940). ⁵ M. M. Strumia, J. I. Hershey, Lab. and clin. med., 33, 1311 (1948). ⁶ D. Z. Bassett, Anat. Rec., 99, 145 (1950). ⁷ М. Г. Привес, Методы консервирования анатомических препаратов, 1956.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. И. МАТВЕЕВА

**РЕГЕНЕРАЦИЯ КОСТЕЙ СВОДА ЧЕРЕПА У СОБАК
ПРИ ГОМОТРАНСПЛАНТАЦИИ СВЕЖИХ, КОНСЕРВИРОВАННЫХ
И АВТОКЛАВИРОВАННЫХ КОСТНЫХ ОПИЛОК**

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 2 VI 1959)

Положительные результаты, полученные в опытах по замещению костных дефектов черепа у млекопитающих, в частности при аутотрансплантации свежих костных опилок в область дефекта костей свода черепа у взрослых собак (^{3, 5, 6}), поставили вопрос о возможности использовать для этой цели гомопластическую трансплантацию костных опилок. Нами были поставлены опыты на 28 взрослых собаках. Методика операций и гистологическая обработка были такими же, как и раньше (³), с небольшими вариациями в отдельных случаях.

Гомотрансплантация свежих опилок черепной кости. В данной серии опыта для заполнения области костного дефекта свода черепа у взрослых собак нами была применена гомопластическая трансплантация опилок черепной кости, пропитанных кровью, которые смачивались раствором пенициллина и сохранялись на льду в течение 3—7 час. при 2 и 4°. Материал для гистологического исследования был взят от 10 собак через 3, 5, 7, 10, 15, 30, 123, 224, 309 и 395 дней после операции. Гомопластическая трансплантация костных опилок приводит к закрытию области бывшего дефекта черепа костной тканью (рис. 1 а). Через 123 и 224 дня после операции и позднее — это вполне сформированная компактная пластинчатая кость, хорошо васкуляризированная, с костномозговыми полостями, содержащими жировой костный мозг, с хорошо дифференцированной надкостницей. Регенерат или составляет единый массив с костными краями области бывшего дефекта черепа, или в виде выростов распространяется от этих краев к центру костного дефекта. Края выростов в этом случае несколько сглажены, почти смыкаются, но не сливаются, отделяясь друг от друга небольшой прослойкой плотно-волокнистой соединительной ткани.

В первые дни после операции область костного дефекта черепа заполнена костными опилками, представляющими собою небольшие, почти микроскопического размера частицы кости, в основном веществе которых находятся пустые костные полости. Остеоциты погибают.

Крошки теряют четкость границ и оксифилию и распадаются на базофильные глыбки, заполняющие все поле зрения микроскопа. Вначале крошки располагаются довольно рыхло, между ними находятся нити фибрина и свободные клеточные элементы — эритроциты, нейтрофилы, лимфоциты и гистиоциты. Отмечены переходные формы от фибробластов к остеокластам. Остеокласты появляются через 7 дней после операции, и количество их незначительно. Не наблюдается увеличения количества нейтрофилов и гистиоцитов по сравнению с таковым в те же сроки фиксации в опытах с аутопластикой костных опилок. Около краев костного дефекта уже через 3 дня после операции появляется молодая грануляционная соединительная ткань с большим количеством клеточных элементов типа фибробластов и кровеносными сосудами. Через 5 дней после операции крошки, лежащие

у твердой мозговой оболочки, оказываются включенными в эту соединительную ткань, а через 7, 10 и 15 дней после операции последняя заполняет почти всю область дефекта черепа, и крошки оказываются вкрапленными в нее. Свободнолежащими они остаются лишь вблизи мышц. Однако по своему объему крошки составляют еще значительную часть области дефекта.

Края костного дефекта реагируют на повреждение гибелью части остеоцитов в них и костеобразованием в костномозговых полостях, ведущим к отграничению содержимого этих полостей, вскрытых при операции, от тканей области костного дефекта. Впрочем, костеобразование наблюдается и в закрытых костномозговых полостях. Через 5 дней после операции в костномозговой полости уже встречаются новообразованные костные балочки, а на поверхность старой кости в 2—3 ряда наслаиваются остеобласты. Через 7—10 дней после операции у краев старой кости со стороны твердой мозговой оболочки и со стороны надкостницы наблюдается костеобразование, заканчивающееся формированием новых костных балочек и отложением костной пластинки, отделенной от старой кости резко базофильной демаркационной линией, что указывает на усиление минерального обмена кости.

Новообразование кости непосредственно в области костного дефекта начинается уже через 5 дней после операции, когда появляются немногочисленные молодые костные балочки, расположенные по соседству с краями старой кости (рис. 2). Через 7 дней после операции костеобразование наблюдается уже в центральной части области костного дефекта, независимо от краев старой кости. Костные балочки состоят из оксифильного основного вещества и костных клеток, сочных, с округлым светлым ядром и немногочисленными глыбками хроматина, со слегка базофильной цитоплазмой. В новообразованные костные балочки непосредственно включаются участки основного вещества трансплантированных костных крошек: они базофильны, несколько разрыхлены и не содержат остеоцитов, хотя на более поздних стадиях остециты новообразованной костной балочки могут проникать в эти участки (рис. 3). Через 10 дней после операции новообразованные балочки более многочисленны и дифференцированы и занимают больший объем; через 15 дней они сливаются вместе, а между ними располагается ткань ретикулярного типа с расширенными кровеносными сосудами; к 30 дню после операции отдельные костные балочки, сливаясь вместе, образуют губчатую кость, заполняющую значительную часть области дефекта. У поверхности новообразованной кости располагаются многочисленные остеобласты. В дальнейшем губчатая кость подвергается перестройке, и область бывшего костного дефекта оказывается заполненной пластинчатой компактной костью.

Гомотрансплантация свежих и консервированных опилок трубчатой кости. Дефекты черепных костей у взрослых собак гомопластически заполняли опилками трубчатой кости, полученными при высверливании эпифизов бедренной и плечевой костей и выдержанными на льду от 2 до 53 час. Материал для исследования был взят от 7 собак через 5, 10, 15, 30, 122, 199 и 300 дней после операции. Трансплантация опилок трубчатой кости вызывает регенерацию костей свода черепа у взрослых собак. Костный регенерат вполне сформирован, полностью покрывает область бывшего костного дефекта и имеет типичное строение черепной кости. Процесс регенерации не имеет существенных отличий от процесса при гомотрансплантации в область костного дефекта черепа опилок черепной кости. Отрицательный результат наблюдался нами только в одном случае, при взятии костных опилок из хранившейся на льду конечности забитого животного через 53 часа после его смерти: после операции у собаки был отмечен разлитой отек теменной области, а затем и всей морды, а при исследовании материала через 300 дней после операции оказалось, что дефект черепной кости был заполнен грубоволокнистой рубцовой тканью.

Гомотрансплантация автоклавируемых опилок черепной кости. В качестве гомотрансплантата использовались высушенные при 56° черепные кости собаки, подвергшиеся затем измельчению и автоклавированию в течение 2 час. при давлении в 1,5 атм. и температуре 125°. Материал для исследования был взят от 11 взрослых собак через 3, 5, 7, 10, 15, 30, 300 и 441 дней после операции. При исследовании через 300 и 441 дней после операции макроскопически было обнаружено, что область бывшего костного дефекта довольно тонкая, легко прогибается при надавливании пинцетом, а при ударе пинцетом не стучит, как кость. Микроскопическое изучение этих объектов показало, что края старой кости резко обрываются у области дефекта, и последняя закрыта лишь незначительной прослойкой грубоволокнистой рубцовой ткани и вросшими в область дефекта мышечными волокнами (рис. 1 б). Подобная же картина наблюдается при нанесении дефекта в теменной кости у взрослых собак без последующей трансплантации костных опилок.

Автоклавируемые костные крошки значительно больших размеров, чем в случаях с гомотрансплантацией свежих костных опилок, так как высушенная кость иначе, крупнее, измельчалась, чем свежая кость, подвергнутая высверливанию фрезом. Автоклавируемые крошки содержат по несколько десятков фиксированных при высушивании костных клеток в основном веществе. В начале крошки лежат довольно рыхло, и между ними находятся свободные эритроциты, нейтрофилы и осколки их ядер, нити фибрина. Значительное количество фибробластов и волокон наблюдается уже через 5 дней после операции около твердой мозговой оболочки и у краев старой кости со стороны области дефекта, а через 7 дней после операции — и между крошками центральной части области дефекта кости. В некоторых крупных костных крошках остециты сохраняют способность окрашиваться, они не пикнотизированы и имеют вид нормальных костных клеток. Такие остециты встречаются через 5, 7, 10 и даже 15 дней после трансплантации. Реакция тканей внутренней среды и окружающих местных тканей на автоклавируемые костные крошки такая же, как на чужеродное тело. 1) от межмышечных соединительнотканых прослоек в область дефекта устремляется огромное количество нейтрофилов и макрофагов, которые инфильтрируют эту область уже через 5, а особенно через 7—8 дней после операции (рис. 4 а); позднее количество макрофагов уменьшается, нейтрофилы подвергаются массовому распаду, 2) крупные автоклавируемые опилки подвергаются инкапсуляции, обволакиваясь прослойкой плотной волокнистой ткани с зрелыми фиброцитами (рис. 4б). Мелкие крошки рассасываются быстрее крупных, при этом они окружаются остеокластами; последних особенно много через 10 дней после операции. Однако процесс рассасывания основной массы крошек протекает крайне медленно, и еще через 30 дней после операции в ткань области дефекта черепа вкраплены крупные костные опилки. Они полностью инкапсулированы. Через 300 и 441 дней после операции опилок уже не встречается и волокнистые соединительнотканые сумки, окружавшие их и лежащие в фиброзной рубцовой ткани, представляются пустыми.

Костные края дефекта отвечают на повреждение при операции новообразованием балочек кости в костномозговых полостях и напластованием молодой кости на край старой.

Новообразование кости идет и в области дефекта у краев старой кости и у твердой мозговой оболочки, но очень слабо. Процесс новообразования кости в ткани области дефекта черепа заканчивается отложением незначительных количеств новообразованной кости на крупные автоклавируемые опилки, причем последние в дальнейшем подвергаются резорбции, а тонкие пластинки вновь образованной кости остаются и через 300 и 441 дней после операции. Однако какого-либо значения для замещения костного дефекта черепа костью они не имеют. Дефекты черепных костей в этой серии опыта замещаются прослойкой плотной волокнистой рубцовой ткани.

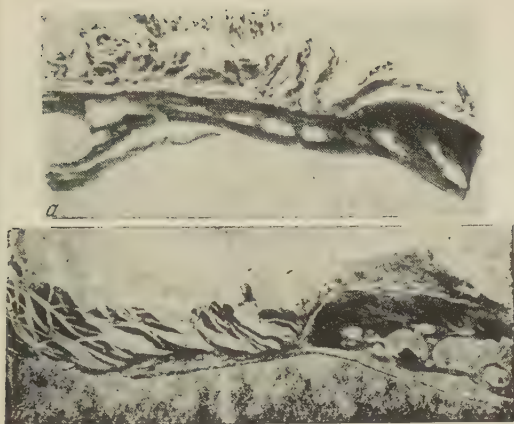


Рис. 1

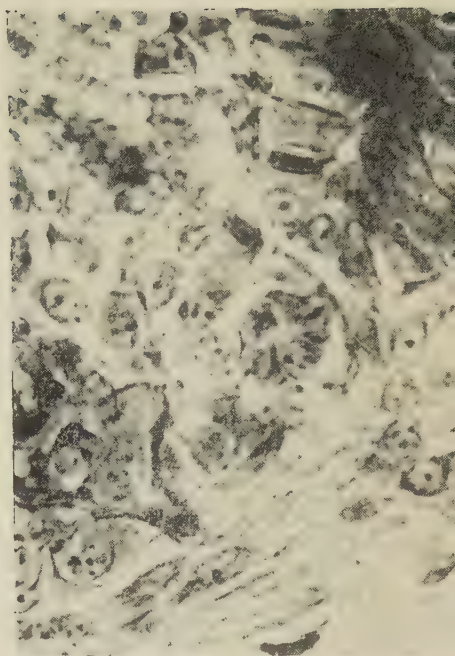


Рис. 2

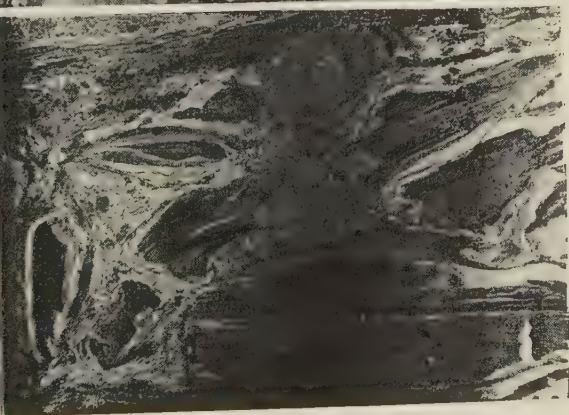
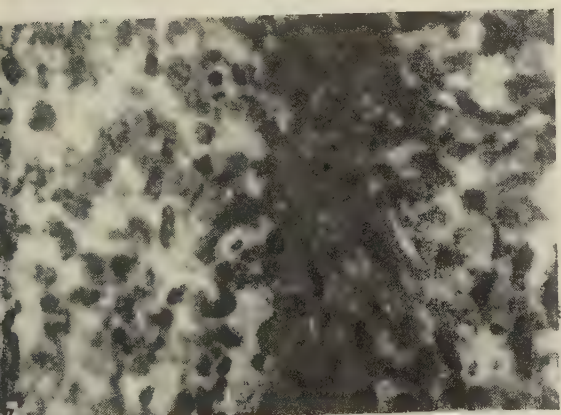


Рис. 4

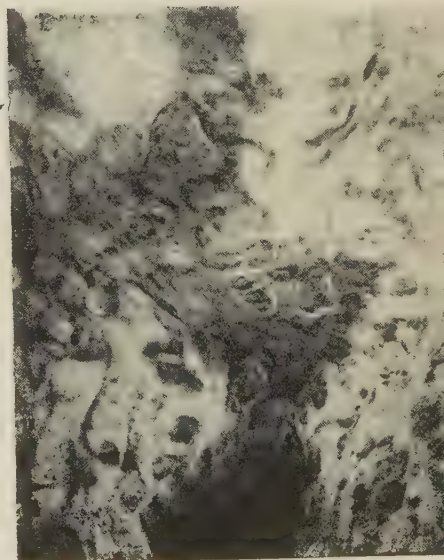


Рис. 3

Резюмируя наши данные, можно сказать, что при аутопластической трансплантации костных опилок в область дефекта черепных костей взрослых собак в 100 % случаев происходит полная регенерация костей, не регенерирующих при обычных условиях повреждения. При гомотрансплантации свежих и консервированных опилок процесс регенерации кости происходит, но менее полно и с некоторой задержкой на первых стадиях, по сравнению с регенерацией при аутоотрансплантацией. Особенно резко замедляется рассасывание костных опилок. Решающую роль в процессе регенерации кости в случаях с гомотрансплантацией, как и при аутопластике, несомненно, играют пересаженные опилки, которые являются не только стимулятором, побуждающим местную соединительную ткань к метаплазии в кость, но и элементом, участвующим в построении новой кости. Из них образуются волокнистые структуры, которые включаются в новообразующуюся кость. К подобному выводу об активной роли костных трансплантатов приходит ряд авторов, работавших с пересадкой трубчатых костей в клинику и в эксперименте (^{1,2,8}). Костные опилки, подвергшиеся автоклавированию, представляют собою мертвый материал. Они вызывают воспалительную реакцию окружающих тканей на чужеродное тело: инфильтрацию нейтрофилами, макрофагами и инкапсуляцию; разумеется, никакого включения их волокнистых структур в новообразованную кость не происходит, хотя незначительное костеобразование около автоклавируемых крошек наблюдается. Эти факты соответствуют данным ряда авторов о возникновении в некоторых случаях остеогенной ткани вокруг убитых кипячением костей, пересаженных в подкожную клетчатку и мышцы (^{4,7}).

В ы в о д ы

1. Гомотрансплантация свежих и консервированных опилок черепных или трубчатых костей в область дефекта свода черепа у взрослых собак приводит к закрытию этих дефектов новообразованной костью. Принципиальной разницы между применением черепной и трубчатой кости не наблюдается, процесс регенерации кости одинаково идет в том и другом случае.

2. Конечный результат при гомотрансплантации свежих и консервированных костных опилок несколько хуже, чем при аутопластической трансплантации свежих костных опилок: имеют место отдельные случаи не совсем полного закрытия области костного дефекта регенерировавшей костью.

3. Гомотрансплантация в область костного дефекта свода черепа костных опилок, высушенных и подвергшихся автоклавированию, не вызывает регенерации кости, и область костного дефекта остается закрытой плотно-волокнистой рубцовой тканью.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
22 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Лаврищева, Тез. докл. 11 пленума Уч. Совета Центр. инст. травмат. и ортопед., М., 1952, стр. 9. ² Г. И. Лаврищева, Гомопластика костными осколками при дефектах длинных трубчатых костей, Диссертация, М., 1957. ³ А. И. Матвеева, ДАН, **119**, 830 (1958). ⁴ А. А. Немиллов, Основы теории и практики пересадки тканей и органов, Л., 1940. ⁵ Л. В. Полежаев, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5 (1957). ⁶ Л. В. Полежаев, Тез. 1 Всероссийск. съезда хирургов, 1958, стр. 85. ⁷ Н. Н. Петров, Сборн. научн. работ Ленингр. инст. усов. врачей за 2 года Отеч. войны, Л., 1944. ⁸ П. В. Сиповский, Тез. докл. 11 пленума Уч. Совета Центр. инст. травмат. и ортопед., М., 1952, стр. 7.

В. Г. КАСИЛЬ

УСЛОВНОРЕФЛЕКТОРНЫЕ ВЛИЯНИЯ С РЕЦЕПТОРОВ ЖЕЛУДКА НА СОЛЕВОЙ АППЕТИТ ВЫСШИХ ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком А. И. Опариным 14 VII 1959)

По некоторым данным, у высокоорганизованных животных влияние внутренней среды на поведение в значительной степени реализуется через систему интероцепторов. В частности, можно считать установленным, что в регуляции пищевой деятельности существенную роль играют импульсы, возникающие при раздражении механорецепторов пищеварительного канала (²⁻⁴, ⁸⁻¹³).

Менее изучено участие интероцептивных зон в формировании специализированного пищевого поведения, проявляющегося в избирательном поглощении тех или иных веществ. Согласно исследованиям А. М. Уголева и В. Н. Черниговского (¹⁰), одной из таких зон являются рецепторы каротидного клубочка.

Однако специфическое изменение пищевого поведения возможно и до того, как определенное вещество проникло во внутреннюю среду, т. е. еще тогда, когда оно находится в просвете желудочно-кишечного тракта. Нами (^{6,7}) было показано, что увеличение концентрации соли в желудочном содержимом приводит к рефлекторному уменьшению солевого аппетита (под «аппетитом» мы подразумеваем уровень пищевого возбуждения по отношению к определенному виду пищи). Имеются основания полагать, что указанная реакция является безусловнорефлекторной. Дальнейшая разработка этого вопроса показала, что изменение солевого аппетита при раздражении рецепторов желудка в некоторых случаях имеет условнорефлекторный характер. Настоящая работа посвящена исследованию условнорефлекторных влияний на солевой аппетит, возникающих при механических и химических раздражениях желудка.

Методика. В основном применялась та же методика, что и в предыдущем исследовании (⁷). Опыты на собаках с фистулой желудка проводились в звуконепроницаемой камере или в изолированной комнате. На станке перед собакой стояла закрытая поилка с 4—8 чашками, в которые наливалось по 15 мл молока с различным содержанием поваренной соли. Перед пробой крышка откидывалась, и собаке предоставлялся выбор молочно-солевых растворов. Выпитые растворы выливались через открываемую на время опыта фистулу желудка. После каждой пробы желудок промывался теплой водой. Акт лакания регистрировался графически на закопченной ленте кимографа. Пробы следовали через различные промежутки времени, обычно от 5 до 20 мин. В каждом опыте после нескольких предварительных проб в желудок через фистулу незаметно для животного вводили 300—500 мл воды, гипертонических растворов хлористого натрия (3—5%), сахарозы (27—60%), глюкозы (27—40%) и пр. и оставляли их там на различные сроки (от 3 мин. до 1 часа). В некоторых опытах в полость желудка раздувался баллон из тонкой резины, в который вводилось 300—500 мл воды. Через небольшие промежутки времени после введения в полость желудка различных веществ собаке предлагали обычный выбор молочно-

солевых растворов. Затем желудок опорожняли, тщательно промывали водой и вновь проверяли реакцию выбора. Параллельно с солевым аппетитом учитывался уровень питьевого возбуждения. Для этого животным предлагалась вода—либо в одной из чашек поилки, либо в отдельной миске.

Результаты. В нескольких предварительных опытах устанавливалась предельная для данной собаки концентрация выбираемого раствора соли в молоке. В дальнейших опытах животным предлагались молочно-солевые растворы, концентрация которых не превышала предельную. Как правило, порядок расположения растворов оставался неизменным. В этих условиях период приучения животных к обстановке эксперимента занимал не более 4—5 опытов; ориентировочно-исследовательская реакция, вызванная непривычными раздражителями, постепенно угасала. В тех случаях, когда порядок расположения растворов изменяли, элементы ориентировочно-исследовательской реакции, связанные с обследованием поилок, растормаживались. При частой перемене расположения молочно-солевых растворов время, затрачиваемое животным на их обследование, уменьшалось. Можно предположить, что в условиях естественного существования, когда животное сталкивается с рядом пищевых раздражителей, компоненты ориентировочно-исследовательской реакции, направленные на выбор пищи, практически не угасают, но, совершенствуясь, занимают все меньше и меньше времени.

Интересно, что растормаживание ориентировочно-исследовательской реакции имело место не только при изменении внешней обстановки, но и в ответ на раздражение рецепторов желудка. Так, введение в полость желудка растворов различных веществ или раздувание в ней баллона вызывало неопределенную ориентировочно-исследовательскую реакцию, проявлявшуюся в двигательном беспокойстве. Это наблюдение согласуется с данными, полученными ранее некоторыми авторами (^{1,5}). Со временем ориентировочно-исследовательская реакция становилась слабее и, в конце концов, полностью угасала. В то же время введение в полость желудка гипертонических растворов хлористого натрия приводило не только к диффузной двигательной реакции, но также к тщательному обнюхиванию молочно-солевых растворов, исследованию их на вкус и замедлению акта лакания. Эти компоненты ориентировочно-исследовательской реакции не только не исчезали со временем, но, напротив, при частых введениях раствора соли усиливались.

Таким образом, ориентировочно-исследовательская реакция на введение в желудок воды или растворов неэлектролитов или же на раздувание в нем баллона отличается от реакции, возникающей в ответ на введение гипертонических растворов соли. В последнем случае она является до некоторой степени специфической и помогает правильному выбору пищи с различным содержанием соли в соответствии с насущными потребностями организма. Вероятно, в естественных условиях импульсы из внутренней среды постоянно изменяют специализированную направленность ориентировочно-исследовательской реакции, играя важную роль в уравнивании организма с внешней средой.

Тщательное обследование животным молочно-солевых растворов было первым ответом на введение в желудок гипертонического раствора соли, затем изменялся характер выбора: как это было показано нами ранее (^{6,7}), через 3—5 мин. после введения в желудок 300—500 мл 3—5% раствора хлористого натрия животные отказывались от молока с наиболее высоким содержанием соли, а остальные растворы поглощали в последовательности, соответствующей возрастанию солевой концентрации. После опорожнения и промывания желудка выбор раствора с наибольшим содержанием соли восстанавливался. Порядок выбора по возрастающим концентрациям соли нередко сохранялся до конца опыта.

При ежедневном введении в желудок раствора соли такая последовательность выбора закреплялась и наблюдалась даже в тех случаях, когда

в течение нескольких дней внутренние раздражения не применялись. Некоторые животные после двух-трех введений в желудок раствора хлористого натрия длительное время отказывались от молока с высоким содержанием соли. Интересно отметить, что изменение установившегося порядка расположения растворов приводило к тому, что животное начинало поглощать растворы, от которых ранее отказывалось, а порядок выбора по возрастающим концентрациям соли нарушался. Следовательно, изменение

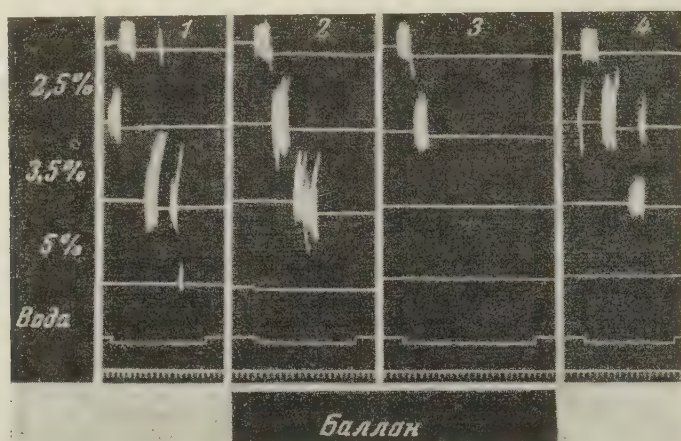


Рис. 1. Условнорефлекторное уменьшение солевого аппетита в ответ на растяжение желудка баллоном. 1 — исходный выбор молочно-солевых растворов, 2, 3 — через 15 мин. после начала раздувания баллона в желудке: собака отказывается от молока с высоким содержанием поваренной соли; 4 — через 2 мин. после прекращения раздражения выбор 5% раствора восстанавливается

реакции выбора после опорожнения и промывания полости желудка являлось условнорефлекторным и зависело от местоположения молочно-солевых растворов. Напротив, когда в полости желудка находился гипертонический раствор хлористого натрия, изменение расположения молочно-солевых растворов не оказывало решающего влияния на характер выбора: молоко с высоким содержанием соли по-прежнему отвергалось, а остальные растворы поглощались по возрастающим концентрациям. Таким образом, в данной экспериментальной ситуации безусловнорефлекторные влияния оказывались сильнее условных сигналов из внешней среды.

Условнорефлекторное уменьшение солевого аппетита вызывали не только экстероцептивные, но и интероцептивные раздражители. После 3—4 введений в полость желудка гипертонического раствора хлористого натрия растяжение стенок желудка баллоном приводило к отказу от молока с наиболее высоким содержанием соли (рис. 1). При нескольких повторных пробах с баллоном эта реакция угасала, но в некоторых случаях уменьшение солевого аппетита в ответ на механическое раздражение желудка было длительным и не исчезало на протяжении нескольких дней.

Приведенные факты не согласуются с распространенным представлением о чрезвычайно медленном образовании интероцептивных условных рефлексов. Очевидно изменение солевого аппетита при растяжении стенок желудка следует отнести к категории натуральных условных рефлексов. Возможно, что трудности, встречающиеся при выработке интероцептивных условных рефлексов, объясняются тем, что обычно применяемые в лабораторных условиях раздражения внутренних органов не являются натуральными и не связаны естественными отношениями с ответной деятельностью организма. Надо полагать, что натуральные интероцептивные условные рефлексы образуются так же быстро, как и экстероцептивные.

Если повышение концентрации соли в содержимом желудка приводило к уменьшению солевого аппетита, то ее понижение вызывало обратный эффект. Оказалось, что повторное введение в полость желудка воды повышает солевой аппетит, что проявляется в выборе молочно-солевых растворов по убывающим концентрациям. В таких случаях растяжение стенок желудка становится условным сигналом повышения солевого аппетита (рис. 2).

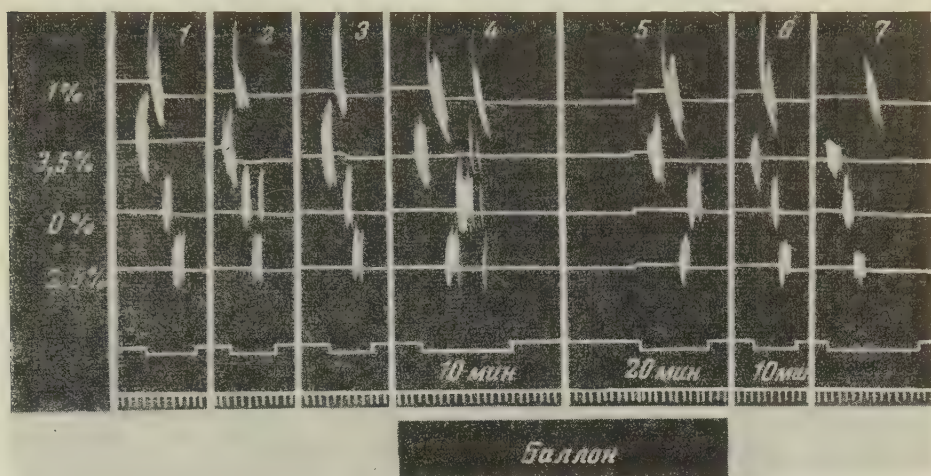


Рис. 2. Условнорефлекторное повышение солевого аппетита в ответ на растяжение желудка баллоном. 1—3 — исходный выбор, 4—5 — через 10 и 20 мин. после начала раздувания баллона в желудке — повышение солевого аппетита, проявляющееся в изменении порядка выбора: молоко без содержания соли (0%) выбирается после 2,5% раствора. 6 — через 10 мин. после прекращения раздражения восстанавливается прежний порядок выбора: 0% раствор выбирается раньше, чем 2,5%

Таким образом, раздражение механорецепторов желудка может по-разному влиять на пищевое поведение животного в зависимости от предшествующих воздействий и состояния организма. Условнорефлекторное изменение солевого аппетита в ответ на механическое раздражение желудка противоречит представлению об однозначности влияний, оказываемых растяжением стенок желудка на деятельность пищевого центра.

Институт нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Ш. Айрапетьянц, Высшая нервная деятельность и рецепторы внутренних органов, М.—Л., 1952.
- ² А. И. Баранов, Тр. научн. совещ. по пробл. физиол. и патол. пищеварения, М.—Л., 1954, стр. 192.
- ³ И. П. Бельская, Сборн. Опыт изучения регуляции физиологических функций, М.—Л., 1949, стр. 267.
- ⁴ В. Н. Болдырев, Харьковск. мед. журн., 4, 1 (1907).
- ⁵ К. М. Быков, Кора головного мозга и внутренние органы, Киров, 1942.
- ⁶ В. Г. Кассиль, А. М. Уголев, В. Н. Черниговский, 5-я научная сессия Укр. научн.-иссл. инст. питания, 1958, стр. 22.
- ⁷ В. Г. Кассиль, А. М. Уголев, В. Н. Черниговский, ДАН, 126, № 3, 692 (1959).
- ⁸ И. П. Павлов, Тр. Общ. русск. врачей, 78, 1911, стр. 31.
- ⁹ А. Н. Советов, А. М. Уголев, В. Н. Черниговский, 17-е совещ. по проблемам высш. нервн. деят., 110, 1956.
- ¹⁰ А. М. Уголев, В. Н. Черниговский, ДАН, 126, № 2, 450 (1959).
- ¹¹ М. А. Усиевич, Тр. Всесоюзн. общ. физиол., биохим. и фарм., 1, 27 (1952).
- ¹² H. D. Janowitz, M. I. Grossman, Am. J. Physiol., 159, 143 (1949).
- ¹³ N. E. Miller, Ann. N. Y. Acad. Sci., 63, 1, 141 (1955).

М. Я. ЛЕВИНА

ОБ ОДНОЙ ИЗ ФОРМ ПРИСПОСОБИТЕЛЬНОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ АМНИОТИЧЕСКОГО ЭПИТЕЛИЯ НЕКОТОРЫХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 6 VII 1959)

При сравнительном изучении амниотического эпителия различных млекопитающих нам пришлось столкнуться со своеобразной особенностью его строения у некоторых парнокопытных: коровы (*Bos taurus*), северного оленя (*Rangifer tarandus*), косули (*Capreolus capreolus*), гуанакос (*Lama huanachus*), а также у кашалота (*Physites catodon*). У животных этих видов исследовался амниотический эпителий, покрывающий дистальный отдел пупочного канатика *. Материал от парнокопытных был взят из последа доношенных детенышей не позднее чем через 10—12 час. после родов. Пуповина кашалота — от плода второй половины внутриутробной жизни. В качестве фиксатора применялась смесь спирта с формалином. Целлоидиновые срезы окрашивались обычными гистологическими красителями. По мере надобности изготовлялись серии срезов.

В результате работы выяснилось, что в эпителии пупочного канатика указанных животных (как и у некоторых других млекопитающих) чередуются однослойные и многослойные ороговевающие участки. Однако для данной группы млекопитающих характерно присутствие в некоторых участках многослойного эпителия поверх рогового слоя живых эпителиальных клеток, не обнаруживающих никаких признаков отмирания (рис. 1 и 2). В работах, посвященных строению амниотического эпителия парнокопытных (¹⁻³), нам не приходилось встречать ссылок на подобные явления.

Исследование серийных препаратов позволило обнаружить, что у северного оленя и коровы однослойный амниотический эпителий не только продолжается в базальный слой многослойных участков, но и, одновременно с этим, переходит на ороговевающую поверхность многослойного эпителия. Описываемое явление лучше всего выражено в амниотическом эпителии северного оленя (рис. 2—4). Слой живых клеток, покрывающий роговой слой, в одних случаях состоит из таких же или несколько более высоких клеток, как и обычный эпителий однослойных участков амниона пупочного канатика (рис. 1); в других случаях эти клетки своим расположением несколько напоминают многорядный эпителий или же они располагаются в виде беспорядочных нагромождений (рис. 2). Клетки полярно дифференцированы. Их базальные концы, иногда узкие, располагаются непосредственно на роговом слое. Вершины клеток большей частью куполообразно закруглены (рис. 1 и 2). В некоторых случаях апикальные концы могут содержать вакуоли. Среди описываемых клеток изредка встречаются двух- и трехъядерные. Нами были просмотрены препараты от четырех экземпляров северного оленя. Во всех случаях можно было встретить живые эпителиальные клетки на поверхности рогового слоя. Следовательно, мы имеем дело не со случайным или патологическим, а с широко распространенным явлением. Очевидно, амниотический эпителий, расположенный на роговом слое,

* Более подробно строение амниотического эпителия различных млекопитающих изложено в другой статье, находящейся в печати.

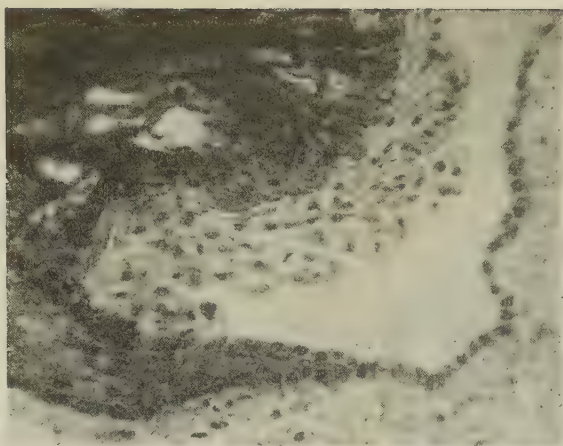


Рис. 2. Амниотический эпителий пупочного канатика северного оленя. На поверхности рогового слоя многослойного эпителия находится эпителиальный пласт, несколько напоминающий многоядерный эпителий. Изаминовая синь — эозин. Микрофото; 200×



Рис. 3. Амниотический эпителий пупочного канатика северного оленя. Однослойный эпителий (внизу, слева) переходит в многослойный участок (в центре), покрытый мощным роговым гребнем. Многослойный эпителий с обеих сторон покрыт слоем живых клеток (1). Гематоксилин-эозин. Микрофото; 30×

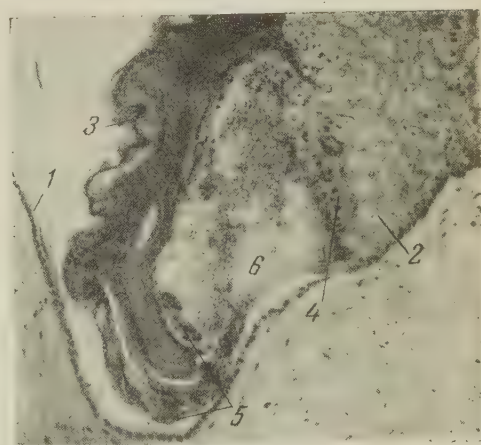


Рис. 4. Амниотический эпителий пупочного канатика северного оленя. 1 — однослойный эпителий, 2 — ростковый слой многослойного эпителия, 3 — ороговевший гребень этого эпителия, 4 — эпителий, нарастающий сбоку на ростковый слой, 5 — он же, обрастающий роговой слой, 6 — часть амниотической полости, в ней кровь, попавшая при вырезании кусочка. Гематоксилин-эозин. Микрофото; 90×

который является мертвым субстратом, получает необходимое питание из окружающей околоплодной жидкости. Вполне вероятно, что питательные вещества поступают также из окружающего эпителия непосредственно по самому эпителиальному пласту.

У низших позвоночных в экспериментальных условиях происходит рост эпителия по поверхности мертвого субстрата — фибрина. Так, например, по наблюдениям Л. Б. Берлина⁽⁴⁾, в отличие от репаративной регенерации кожного покрова высших позвоночных и человека, тот же процесс, происходящий в коже вьюна, имеет ряд особенностей, одной из которых является длительное существование эпидермального регенерата на фибринозном эксудате, который у вьюна гораздо позже замещается соединительной тканью. Что касается эпидермального эпителия высших позвоночных, то, по Н. Г. Хлопину, в известных условиях у высших позвоночных участки эпидермиса, остающиеся во влажной среде, например эпителий конъюнктивы глаза, могут сохранять гораздо более примитивный характер и в известной мере напоминать кожный покров водных форм⁽⁵⁾. Эпидермальный амниотический эпителий пупочного канатика млекопитающих также существует в водной среде, и его расположение в нормальных условиях на мертвом ороговевшем субстрате является признаком вторичного упрощения и свидетельствует о некотором сходстве этого эпителия с эпидермисом низших позвоночных. Однако следует отметить, что для эпидермиса водных позвоночных так же, как и для эпителия конъюнктивы глаза у высших, характерно наличие эндэпителиальных слизистых желез. Между тем, амниотический эпителий не содержит слизистых желез.

По вопросу о том, в результате какого процесса живой эпителиальный пласт оказывается расположенным на поверхности рогового слоя, можно сделать два предположения: или многослойный эпителий обладает более активной способностью к росту и подрастает под соседний однослойный, отделяя его от базальной мембраны (многослойный эпителий в дальнейшем ороговевает, и пласт живых клеток оказывается лежащим на его поверхности); или же однослойный эпителий активно нарастает на расположенный рядом с ним многослойный эпителиальный участок и распространяется по его поверхности. Второе предположение представляется более вероятным. Отторгнутый от своего соединительнотканного ложа и оттесненный на поверхность рогового слоя эпителий должен был бы в той или иной степени претерпеть некробиотические изменения. Однако в действительности он признаков некробиоза не обнаруживает и сохраняет вид жизнеспособной ткани. Его клетки разрастаются, увеличиваются в размерах и приобретают характерную полярную дифференцировку (рис. 1 и 2). На препаратах видно, как этот эпителиальный пласт непосредственно нарастает и «взбирается вверх» сперва на ростковые слои многослойного участка, а затем и на роговой слой (рис. 2 и 4).

О причинах такого своеобразного явления можно говорить лишь предположительно. Многие исследователи, занимающиеся амниотическим эпителием⁽⁶⁻⁹⁾ и др.), пришли к заключению, что он принимает активное участие в процессах секретирования, а возможно, и резорбции околоплодной жидкости. Амниотический эпителий, располагающийся на пупочном канатике жвачных, кашалота и некоторых других млекопитающих, в силу

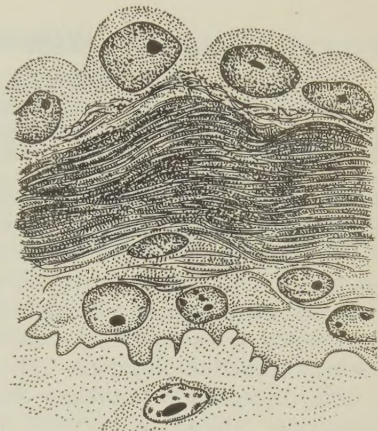


Рис. 1. Амниотический эпителий пупочного канатика косули. На поверхности рогового слоя многослойного эпителия находится слой живых клеток. Верхушки куполообразно закруглены. Рисунок на уровне стола; 450×

своей эпидермальной детерминированности, местами ороговевают. Развившийся роговой слой препятствует обмену веществ между живыми эпителиальными клетками и околоплодной жидкостью. Весьма возможно, что причиной нарастания живых клеток на ороговшие участки эпителия является необходимость усиления в таких участках обменной функции. Это показывает нам, что наряду с детерминированностью амниотический эпителий обладает также значительной приспособительной изменчивостью.

Ленинградский педиатрический
медицинский институт

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. А. К у ч и н с к и й, Изменения эпителия водной оболочки при образовании в нем гликогена, Диссертация, СПб, 1895. ² Н. Д. З а й ц е в, Гистогенез и гистология пупочного канатика, Диссертация. Киев, 1955. ³ Н. B a u t z m a n n, R. S c h r o d e r, Zs. Zellforsch., 43, Н. 1 (1955). ⁴ Л. Б. Б е р л и н, ДАН, 80, № 2 (1951). ⁵ Н. Г. Х л о п и н, Арх. биол. наук, 36, сер. А, в. 1 (1934). ⁶ L. M a n d l, Zs. Geburtshilfe u. Gynaekol., 54, (1905). ⁷ O. F o r s s e l l, Arch. Gynaekol., 96, Н. 3 (1912). ⁸ Г. В. М о с к о в к и н, Акуш. и гинекол., № 5 (1948). ⁹ G. P e t r y, K. D a m m i n g e r, Zs. Zellforsch., 44, Н. 3 (1956).

П. П. ВИБЕ

РОЛЬ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ В БИОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ МНОГОКАМЕРНОГО ЭХИНОКОККА

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 6 VII 1959)

Вопрос о том, являются ли однокамерный эхинококк (*E. granulosus* Batsch, 1786) и многокамерный эхинококк (*E. multilocularis* Leuckart, 1863) одним видом с различными морфологическими вариантами или это — два самостоятельных вида, в настоящее время решен окончательно в пользу последнего воззрения⁽²⁾. Таким образом, в настоящее время практическое значение имеют два вида эхинококков, поражающих человека и животных с различными биологическими (и, следовательно, эпидемио-эпизоотологическими) циклами. Развитие первого происходит главным образом по линии собака \rightleftharpoons сельскохозяйственное животное, а второго по линии лисица \rightleftharpoons полевка и другие грызуны с возможностью заражения также собак, с одной стороны, и сельскохозяйственных животных и человека — с другой.

До настоящего времени оставался открытым вопрос о возможности участия сельскохозяйственных животных (овца и др.) в биологическом цикле многокамерного эхинококка.

А. М. Петров⁽¹⁾ указывает на отсутствие достоверных случаев обнаружения *E. multilocularis* в личиночной стадии у сельскохозяйственных животных. Мы имели возможность экспериментально изучить этот вопрос.

Проводя обследование убойных животных на Семипалатинском мясокомбинате, мы нередко встречали многокамерный эхинококк. Так, из всех случаев заражений эхинококками овец старше 3 лет на многокамерный эхинококк приходилось 8,0%, крупного рогатого скота старше 3 лет 2,4% и коз от 1 до 3 лет 1,0%.

Из анализа медицинской статистики за период 1940 — 1958 гг. нами установлено, что из зарегистрированных 194 случаев эхинококковой болезни у людей поражение многокамерным эхинококком наблюдалось в 22 случаях (11,3%). Таким образом, можно говорить о наличии в Семипалатинской области очага многокамерного эхинококка.

В дальнейшем перед нами возникла задача экспериментально выяснить вопрос, может ли в сельскохозяйственных животных завершить свое развитие личиночная форма многокамерного эхинококка, т. е. могут ли эти животные служить источником заражения собак. Для этого мы поставили следующую эксперимент.

Двум щенятам в возрасте 2 мес. были скормлены кусочки печени и легких с многокамерным эхинококком. До опыта щенята подвергались дегельминтизации бромистоводородным ареколином.

Первый щенок получил 21 IX 1958 г. два кусочка печени и легких овцы размером около 1,5 см каждый, пораженных многокамерным эхинококком. При вскрытии щенка на 110 день после заражения в его кишечнике обнаружено 1000 эхинококков. Второму щенку были даны 29 IX 1958 г. кусочки органов с 15 очажками многокамерного эхинококка от овец и с 2 очажками от крупного рогатого скота. При вскрытии щенка на 102 день после заражения обнаружено около 500 эхинококков.

У обоих щенков цестоды располагались по всему тонкому отделу кишечника, однако наибольшая плотность их наблюдалась в передней части двенадцатиперстной кишки, на расстоянии 15 — 20 см от пилоруса. При макроскопическом просмотре цестоды были еще заметны, так как $\frac{2}{3}$ тела небольших стробил оказались погруженными между ворсинками и лишь задние членики виднелись на поверхности в слизистой массе.

Данные изучения морфологии эхинококков, собранных при вскрытии щенят, в основном совпадают с главными признаками многокамерного эхинококка, описанными в литературе.

Таблица 1

Основные промеры экземпляров многокамерного и однокамерного эхинококков

	E. multilocularis зрелые (вскрытие через 110 дн. после эксперим. зараж.)	E. granulosus	
		незрелые (вскрытие через 35 дн. после эксперим. зараж.)	зрелые (естествен- ное заражение)
Длина стробилы, мм	1,94—3,69	2,10—3,90	3,70—7,33
Число члеников	2—3	2—3	3—4
Число крючьев	28—30	30—34	30—34
Диаметр шейки, мм	0,10—0,17	0,12—0,23	0,15—0,27
Длина последнего членика, мм	0,80—1,71 *	0,80—1,64 *	1,76—3,63 **
Форма матки	Мешковидная с перетяжками	Еще не оформив- шаяся, яиц нет	В виде продольного ствола с боковыми отростками

* Большею частью меньше $\frac{1}{2}$ длины стробилы.

** Большею частью больше $\frac{1}{2}$ длины стробилы.

В отличие от данных других авторов нами отмечается, что у этих эхинококков половое отверстие располагалось чаще в задней и средней части зрелых члеников. Место расположения полового отверстия, по-видимому, не является строго постоянным и поэтому нехарактерно для дифференцирования интересующих нас двух видов эхинококков.

Обнаруженные нами эхинококки в экспериментально зараженных щенятах резко отличались от обычных эхинококков (E. granulosus), собранных в той же местности от собак, как по размерам, так и по морфологии.

У одной овцы нами воспроизведено экспериментальное заражение многокамерным эхинококком.

Из данных табл. 1 видно, что E. granulosus как в зрелой, так и в незрелой форме превышает длину зрелой стробилы E. multilocularis.

Таким образом, вопрос о возможности полного развития личиночной стадии многокамерного эхинококка у овец и о их возможном участии в биологическом (эпизоотолого-эпидемиологическом) цикле можно считать окончательно решенным в положительном смысле.

Научно-исследовательский ветеринарный институт
Казахской Академии сельскохозяйственных наук

Поступило
4 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Петров, Бюлл. научн.-технич. информации, № 3, 36 (1958). ² H. Vogel, Dtsch. Med. Wochenschr., 80, 931 (1955).